FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

142. BAND

ERSTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 142 — **Inhaltsverzeichnis.** — 1. Heft

Originalabhandlungen. — Seite

Böhme, H., und **O. Winkler,** Zur Bestimmung geringer Mengen Acetaldehyd. Mit 3 Textabbildungen 1

Acker, L., und **G. Ernst,** Studien zur quantitativen Bestimmung von Cholin neben Lecithin in pflanzlichem Material 5

Freytag, H., Über die Anwendung der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau" in der qualitativen Analyse. III. Nachweis von Barbitursäure, 2-Thiobarbitursäure und Pyridin 12

Castiglioni, A., und **M. Vietti,** Über die chromatographische Analyse von Mischungen aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und Salicylsäure . . . 15

Castiglioni, A., und **M. Vietti,** Über die Piperazinbestimmung. VIII. Mitteilung 18

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

142. BAND

MIT 86 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1954

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin · Göttingen · Heidelberg.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 142. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Acker, L., und **G. Ernst,** Studien zur quantitativen Bestimmung von Cholin neben Lecithin in pflanzlichem Material 5

Asmus, E., Photometrische Wismutbestimmung in Blei-Zinn-Legierungen. Mit 4 Textabbildungen 255

Blasius, E., und **U. Wachtel,** Die Trennung der Platinmetalle mit Hilfe stark basischer Anionenaustauscher. Mit 2 Textabbildungen 341

Bode, H., Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. I. Mitteilung. Die Beständigkeit des Natrium-Diäthyldithiocarbaminates und seine Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung. Mit 3 Textabbildungen 414

Böhme, H., und **O. Winkler,** Zur Bestimmung geringer Mengen Acetaldehyd. Mit 3 Textabbildungen 1

Castiglioni, A., und **M. Vietti,** Über die chromatographische Analyse von Mischungen aus 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure und Salicylsäure . . . 15

Castiglioni, A., und **M. Vietti,** Über die Piperazinbestimmung. VIII. Mitteilung 18

Csányi, L. J., und **F. Solymosi,** Cerimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd, Peroxyschwefelsäure (Caroscher Säure) und Peroxydischwefelsäure nebeneinander. Vorläufige Mitteilung 423

Denk, G., und **J. Alt,** Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Zink und Blei 357

Deshmukh, G. S., und **M. K. Joshi,** Die Endpunktsanzeige durch Jodmonochlorid bei der Oxydation von Rhodanid durch Kaliumpermanganat . . 275

Freytag, H., Über die Anwendung der „Künstlichen Höhensonne — Original Hanau" in der qualitativen Analyse. III. Nachweis von Barbitursäure, 2-Thiobarbitursäure und Pyridin 12

Geilmann, W., und **W. Gebauhr,** Zum qualitativen Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium auf nassem Wege: eine kritische Betrachtung 241

Gertner, A., und **H. Iveković,** Bestimmungen des gesamten organischen Kohlenstoffs in wäßrigen Lösungen. Mit 1 Textabbildung 36

Holzapfel, L., und **G. Gottschalk,** Silicium- und Halogen-Schnellanalysenverfahren für fluorhaltige siliciumorganische Verbindungen 115

Kauko, Y., und **M. Içel,** Eine einfache und schnelle Methode zur Ermittlung des Kohlenmonoxydes in der Luft 401

Körner, K. F., Eine neue Technik der Ausführung der Cronheim-Wareschen Reaktion. Mit 1 Textabbildung 267

Seite

Krauss, W., und **H. Grund,** Kritische Bemerkungen zur colorimetrischen Bestimmung organischer Substanzen vermittels polarisierter Zustände insbesondere im biologischen Material. Mit 7 Textabbildungen 173

Musil, A., und **R. Pietsch,** Die Fällung des Kobalts mit Arsanilsäure . . . 81

Nageswara Rao, M., und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Die analytische Chemie des Thoriums. Die Verwendung von Sebacinsäure und Natriumnaphthionat zur Trennung von Uran 27

Nageswara Rao, M., und **Bh. S. V. Raghava Rao,** Nachweis und Bestimmung von Uran. Eine spektrophotometrische Studie. Mit 7 Textabbildungen 161

Neu, R., Eine neue organische Borverbindung als analytisches Reagens. Mit 1 Textabbildung 335

Nielsch, W., Eine neue photometrische Palladiumbestimmung mit Dimethylglyoxim. Mit 3 Textabbildungen 30

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Zur photometrischen Bestimmung des Kupfers mit Bromwasserstoffsäure. Mit 3 Textabbildungen 94

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Zur photometrischen Bestimmung des Kupfers mit Bromwasserstoffsäure. II. Mitteilung 427

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Eisens mit Bromwasserstoffsäure. Mit 3 Textabbildungen 102

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine neue photometrische Zinnbestimmung mit Bromwasserstoffsäure. Mit 3 Textabbildungen 109

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff. I. Mitteilung. Ausführung in salpetersaurer Lösung. Mit 3 Textabbildungen 321

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine neue photometrische Bestimmungsmethode des Kobalts mit Nitrilotriessigsäure. Mit 2 Textabbildungen 329

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine neue photometrische Bestimmungsmethode für Kupfer mit Nitrilotriessigsäure. Mit 3 Textabbildungen 406

Pietsch, R., Qualitativer Kupfernachweis mit Arsanilsäure 85

Pohl, F. A., Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse. IV. Zur spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstaluminium. Mit 2 Textabbildungen 19

Richter, J., Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Acetanilid, Lactophenin, Phenacitin, Rodilone, Tibatin und Tebethion in Arzneimitteln 277

Rost, F., und **H.-W. Kauczor,** Zur spektralanalytischen Bestimmung von SiO_2 in quarzhaltigen Flußspatkonzentraten. Mit 3 Textabbildungen . . 199

Solé, A., Quantitative chemische Analyse mittels Stagoskopie 412

Specker, H., M. Kuchtner und **H. Hartkamp,** Die Abtrennung kleiner Mengen Aluminium von extremen Eisenüberschüssen und ihre photometrische Bestimmung mit 8-Oxychinolin. Mit 3 Textabbildungen 166

Wohlmann, E., Beiträge zur Silicatanalyse. Eisen- und Titanbestimmung durch Titration 88

Wolf, S., Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan (HCH) in Gegenwart von Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT). Mit 4 Textabbildungen 189

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Säulenchromatographie (H. Specker und H. Hartkamp,; B. S. Srikantan und C. N. Venkatachallum; B. S. Srikantan und C. N. Venkatachallum; E. Jensen; J. A. Dean; M. A. Rangarajan, C. N. Venkatachallum und B. S. Srikantan; R. J. P. Williams; S. Moore und W. H. Stein; E.

Seite

Glueckauf; V. Desreux; S. Claessen; A. L. Le Rosen, R. T. Moravek und J. K. Carlton; D. Gross und N. Albon; H. Kaiser und A. R. Ubbelohde; I. A. Pearl und D. L. Beyer; I. A. Pearl und E. E. Dickey; I. A. Pearl und E. E. Dickey; W. H. McNeely, W. W. Binkley und M. L. Wolfrom; M. Nivoli; G. di Modici und P. F. Rossi; H. Böhme und R. Strohecker; M. I. Stern und G. I. M. Swyer) 40

Papierchromatographie (K. Vas; K. Vas; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; J. W. Airan, G. V. Joshi, J. Barnabas und R. W. P. Master; K. V. Giri und N. A. N. Rao; M. L. Buch, R. Montgomery und W. L. Porter; J. W. H. Lurgg und B. T. Overell; J. W. Airan; S. Markees und F. Gey; D. Cavallini, N. Frontali und G. Toschi; S. M. Altmann, E. M. Crook und S. P. Datta; T. E. Friedemann und G. E. Haugen; S. Markees; K. Kácl und M. Ledvina; W. H. Stein und S. Moore; E. F. McFarren; H. Pénau, E. Saïas und C. Andreetti; B. A. Ames und H. K. Mitchell; R. L. Hossfeld; W. H. Chang, R. L. Hossfeld und W. M. Sandstrom; G. Wagner; E. F. Šamray, E. A. Gavrilova und V. V. Kravčenko; J. A. Brown und M. M. Marsh; T. V. Parke und W. W. Davis; J. A. Brown; J. A. Brown und M. M. Marsh; T. V. Parke und W. W. Davis; G. de Meuron; J. R. A. Anderson und E. C. Martin; R. J. Williams und H. Kirby; D. H. Tilden; H. P. Kaufmann, J. Budwig und C. W. Schmidt). Mit 1 Textabbildung 46

Titrationen in nicht wäßrigen Lösungen (Ch. W. Pifer; E. G. Wollish und M. Schmall; O. Tomíček und N. Zukriegelová; O. Tomíček und J. Valcha; O. Tomíček, A. Stodolová und M. Herman; O. Tomíček und P. Vidner; O. Tomíček und S. Křepelka; E. B. Garber, L. E. D. Pease jr. und W. F. Luder; J. S. Fritz und R. T. Keen; A. Q. Butler und J. C. Ramsay jr.; Ph. Traynard und A. Robert) 54

Ionenaustausch (N. Hartler und O. Samuelson; H. Freund und F. J. Miner; F. M. Šemjakin, I. P. Charlamov und E. S. Micelovskij; H. Buchwald und L. G. Wood; G. H. Osborn; O. Samuelson; Y. Yoshino; Y. Yoshino; M. Honda, Y. Yoshino und T. Wabiko; L. Saunders; J. Khym und G. Zill; G. Gabrielson und O. Samuelson; A. Jindra und Mitarb.; C. H. van Etten und M. B. Wiele; O. Samuelson; E. Wiesenberger; A. Schwartz; A. Jindra und O. Motl; J. Büchi und F. Furrer; F. O. Gundersen, R. Heiz und R. Klevstrand; A. Jindra und Mitarb.; H. B. Rasmussen, D. Fuchs und L. Lundberg; H. H. Hutchins und J. E. Christian; J. S. Wall; N. Grubhofer und L. Schleith) 58

Thermometrische Titration (C. Mayr und J. Fisch; H. W. Linde, L. B. Rogers und D. N. Hume) 65

p_H-Bereiche der Fällung von Oxinaten und Methyloxinaten (M. Borrel und R. A. Pâris; L. Serrano-Berges) 65

Nachweis der Elemente, die mit Morin intensiv grün fluorescierende Lösungen geben (V. Patrovský) 66

Kaliumperjodat als volumetrisches Reagens (B. Singh, A. Singh und R. Singh) 67

Percurpimetrie (G. Beck) 67

Papierchromatographie (K. Schlögl und A. Siegel; M. T. Beck; F. H. Burstall und Mitarb.; J. M. Miller und J. G. Kirchner; J. G. Kirchner und J. M. Miller; J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller; J. M. Miller und J. G. Kirchner; P. L. de Reeder; H. W. Casteel und S. W. Wender; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall; T. B. Gage, C. D. Douglass und S. H. Wender; T. Nakabashi; J. B. Schute; D. Kraft; L. Rutter; T. C. Tso und R. N. Jeffrey; W. G. Frankenburg und Mitarb.; W. G. Frankenburg; W. G. Frankenburg, A. M. Gottscho, E. Mayard und T. C. Tso; L. Kogan, F. J. di Carlo und W. E. Maynard; H. Griffon und C. Romano; C. Romano; G. Vastagh und J. Tuzson; A. B. Svendsen und K. B. Jensen; E. Habermann, W. Müller und A. Schreglmann; R. Kehl und W. Stich;

Seite

R. Kehl und W. Stich; P. Decker; H. E. Wade und D. M. Morgan; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; L. Douste-Blazy, J. Polonovski und P. Valdigué; D. Kritchevsky und M. R. Kirk; D. Kritchevsky und M. Calvin; D. Kritchevsky und M. R. Kirk; G. Zwingelstein, H. Pachéco und J. Jouanneteau; M. Lederer; H. Hofmann und Hj. Staudinger; H. Schmidt, Hj. Staudinger und V. Bauer; E. H. Sakal und E. J. Merrill; F. L. Mitchell; O. Folin und V. Ciocalteu; M. N. Hoffmann, S. A. Thayer und E. A. Doisy). Mit 2 Textabbildungen 120

Ionenaustausch (B. W. Grunbaum und P. L. Kirk; B. W. Grunbaum, W. Schöninger und P. L. Kirk; E. Schütz; J. R. Martin und J. R. Hayes). Mit 2 Textabbildungen 128

Spektralanalyse (N. W. H. Addink; J. van Calker; M. Milbourn; L. Jimeno-Martin; E. Sanchez Serrano und L. Martin; H. Stadlinger; H. Gantzckow; W. Schuhknecht; M. van Doorselaar, J. Kruse und J. Gillis; M. Milbourn und H. E. R. Hartley; C. W. Key und G. D. Hoggan; T. Nuciari; F. Rohner; T. Török; A. Strasheim und T. J. Hugo; V. A. Fassel, A. M. Howard und D. Anderson; W. Nielsch; E. V. Rouir und A. M. Vanbokestal; H. J. Eichhoff, G. Dittmann und H. D. Cremer) 204

Röntgenstrahlenabsorption (H. A. Liebhafsky; L. S. Birks, E. J. Brooks und H. Friedman) 212

Röntgenstrahlen-Fluorescenzspektroskopie (L. S. Birks, E. J. Brooks und H. Friedman; R. M. Brissey) 213

Röntgenbeugungsaufnahmen an verschiedenen Alkylpyridinen (G. J. Janz und R. Solomom) 215

Einfaches Scintillationsspektrometer (R. E. Connally und M. B. Leboeuf) . . 215

Radiochemische Analyse (J. Pouradier, A. M. Venet und H. Chateau; C. J. Delbecq, L. E. Glendenin und P. H. Yuster; W. W. Meinke und R. E. Anderson; J. Beydon und C. Fisher; M. Bancie-Grillot und E. Grillot; J. J. Pinajian, J. E. Christian und W. E. Wright; L. K. Bradacs, L.-M. Ladenbaum und F. Hecht; I. P. Alimarin, B. N. Iwanow-Emin, O. A. Medwedewa und Tsch. Ja. Janowskaja; W. Geilmann und K. Brünger; F. Hecht und G. Bartelmus; A. S. Goldin, J. S. Nader und L. R. Setter; P. K. Kuroda und Y. Yokoyama; C. A. Wamser, E. Bernsohn, R. A. Keeler und J. Onacki; D. P. Ames, J. Sedlet, H. H. Anderson und T. P. Kohlman; G. G. Eichholz, J. W. Hilborn und C. McMahon; C. M. Lapointe und D. Williamson; J. Thommeret; P. C. van Erkelens; F. C. Larson, D. M. Coulson und E. C. Albright; H. Spitzy und H. Skrube; W. S. Ruliffson, H. M. Lang und J. P. Hummel; E. H. Keutmann; V. F. Raaen und G. A. Roop; S. Blackburn und A. Robson; M. Lederer; R. Radhakrishna) 216

Flammenphotometrie (H. Kick; B. Zak, R. E. Mosher und A. J. Boyle; M. G. Woldring; W. M. Wallace, M. Holliday, M. Cushman und J. R. Elkington; G. O. Schlütz; F. W. Schroer und C. F. Bentley; E. E. Strange; E. A. H. Sims und L. Kaplow; M. L. Cooley; W. Schuhknecht; G. O. Schlütz; O. N. Hinsvark, S. H. Wittwer und H. M. Sell) 279

Röntgen-Fluorescenzspektrometer (I. Adler und J. M. Axelrod) 282

Fortschritte auf dem Gebiet der Fluorescenzanalyse (A. Krieg) 283

Neuartige Anwendungen der Fluorimetrie (Ch. E. White, M. H. Fletcher, T. E. Friedemann, F. Kavanagh, E. E. Leininger und J. K. Murata) . . 283

Fluorescenz in der Analyse funktioneller Gruppen der organischen Chemie (M. Heros) 284

Vorteile der Fluorescenzindicatoren (J. de Ment) 284

Lucigenin als neuer Luminescenzindicator (L. Erdey; F. Kenny und R. B. Kurtz; L. Erdey; L. Erdey) 284

Seite

Ultrarotspektralanalyse (J. Garach; S. H. Hastings, A. T. Watson und J. A. Anderson jr.; L. Breitman und E. W. R. Steacie; A. A. Colon und H. A. Frediani; G. Papineau-Couture und R. A. Burley; C. R. Eddy, M. E. Wall und M. K. Scott; M. E. Wall, C. R. Eddy, M. L. McClennan und M. E. Klumpp; M. E. Wall, M. M. Krider, E. S. Rothmann und C. R. Eddy; H. Rosenkrantz und L. Zablow; F. Pristera; R. B. Bernstein, G. P. Semeluk und C. B. Arends) 285

Beersches Gesetz und die Spektrophotometerlinearität (C. G. Cannon und I. S. C. Butterworth) 288

Absorptionsspektrophotometrie im ultravioletten und im sichtbaren Bereich (E. L. Stearns; J. H. Jones, G. R. Clark und L. S. Harrow; A. E. Harvey und D. L. Manning) 289

Verdrängungsspektrophotometrie (R. H. Hamilton) 289

Spektrophotometrische Bestimmung einer Komponente in einem Mehrkomponentengemisch (E. Allen und W. Riemann III) 290

Papierelektrophorese (R. Consden und W. M. Stanier; R. Consden und W. M. Stanier; J. Dvořák, O. Grubner und Z. Spurný; J. de Wael; F. Turba und H. J. Enenkel; T. R. Sato, W. E. Kisieleski, W. P. Norris und H. H. Strain; R. Fried; J. K. Miettinen; Ch. Wunderly; M. Macheboeuf, P. Rebeyrotte und M. Brunerie; W. Grassmann und K. Hannig; W. Grassmann; Ch. Wunderly, G. Schneider und F. Hugentobler; D. Cremer und A. Tiselius; G. Schneider und Ch. Wunderly; W. Grassmann und K. Hannig; H. W. Schmidt; Labhart und Staub). Mit 3 Textabbildungen 290

Polarographie (P. Zuman und M. Březina; Z. Večera; J. Šponar). Mit 1 Textabbildung 295

Entwickelung, gegenwärtiger Stand und Aussichten der organischen Tüpfelanalyse (F. Feigl) 296

Apparat zur Mikroanalyse mit Elektronensonde (R. Castaing; R. Castaing; R. Castaing und A. Guinier) 296

Überlaufmikropipette zum genauen und schnellen Abmessen einer bestimmten kleinen Flüssigkeitsmenge (H. A. Sissingh). Mit 1 Textabbildung . . 297

Literatur (W. Prodinger) 361

Chromatographie (G. Venturello und A. M. Ghe; R. J. Williams und H. M. Kirby; C. L. Rao und J. Shankar; V. Sýkora und Ž. Procházka; W. Forter und P. Karrer; J. Komenda; B. Hutchings und E. L. R. Stokstad; B. Eckmann; E. D. Thomas, F. B. Hershey, A. M. Abbate und J. R. Loofbourow; J. R. Loofbourow; J. R. Loofbourow, S. Oppenheim-Errera, D. G. Loofbourow und C. A. Yeats; E. Vischer und E. Chargaff; A. Deutsch, R. Zuckerman und M. S. Dunn; A. Deutsch, R. Zuckerman und M. S. Dunn; P. Zuman und Ž. Procházka; Ž. Procházka) 361

Literatur (J. Fouchier und F. Billet) 432

Polarographie (I. Smoleř; F. Burriel-Martí und J. F. Saíz-del Rio; H. Hohn; E. Svátek, Z. Roubal und R. Přibil; R. Přibil, Z. Roubal und E. Svátek; K. Matsumoto und M. Shibayama; I. Žežula; R. Přibil und A. Blažek; K. Protiva; I. A. Bucklow und T. P. Hoar; M. Hemala; O. Tomíček, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; P. Beran, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; P. Beran, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; K. Matsumoto und T. Matsui; K. Matsumoto und T. Matsui; K. Matsumoto; K. Matsumoto; J. H. Brewer; V. B. D. Skerman; I. M. Kolthoff und C. Barnum; V. B. D. Skerman und N. Millis; J. Šimavě; V. Vojíř) 433

Amperometrie (E. Gagliardo und M. Körner; B. Oddo; A. Blažek; I. M. Kolthoff, W. Stricks und L. Morren; O. Tomíček, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; L. Matoušek und O. Laučíková; L. R. McDonell, R. B. Silva und R. E. Feeney) 439

Seite

Chromatographie (D. R. Kalkwarf und A. A. Frost; A. A. Christomanos; H. van Duin; H. van Duin; H. van Duin; A. J. P. Martin; A. J. P. Martin und R. L. M. Synge; A. T. James und A. J. P. Martin; Y. Oka und A. Murata; D. J. D. Hockenhull; G. L. Kilgour und G. G. S. Dutton; L. Hough, J. K. N. Jones und W. H. Wadman; G. Schenck und J. Härtel; L. Rosenthaler; F. Weyand und E. Csendes; A. G. Newcombe und S. G. Reid; J. A. Durant; D. Turnock; T. E. Friedemann und G. E. Haugen; S. M. Altmann, E. M. Crook und S. P. Datta; D. Cavallini, N. Frontali und G. Toschi; A. Siegel und K. Schlögl; F. Cramer; K. Schlögl und A. Siegel; K. Schlögl und A. Siegel; Y. Hashimoto und Sh. Shimizu; F. Feigl; T. Nakabayashi; G. Schoen; R. R. Redfield; S. P. Datta, C. E. Dent und H. Harris; R. A. Boissonnas; K. W. Merz und R. Franck; A. J. H. Schotman; C. O. Björling und A. Berggren; A. Berggren und Nordberg; A. Berggren und C. O. Björling; H. Böhme und R. Strohecker; J. Griffiths, D. James und C. Phillips; C. S. G. Phillips; A. T. James und A. J. P. Martin; C. Phillips; A. T. James und A. J. P. Martin; A. J. P. Martin und R. L. M. Synge; A. T. James und A. J. P. Martin; J. Janák; E. Cremer und F. Prior; E. Cremer und R. Müller; J. Janák und I. Páralová; J. Janák; J. Janák und M. Rusek). Mit 3 Textabbildungen . . . 441

Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie) (R. Přibil; R. Přibil, Z. Koudela und B. Matyska; R. Přibil; K. ter Haar und J. Bazen; J. S. Fritz und J. J. Ford; K. ter Haar und J. Bazen; K. ter Haar und J. Bazen; A. L. Underwood; P. B. Sweetser und C. E. Bricker) 455

Tragbarer Gasanalysator (V. P. Vendt und T. A. Lebedeva) 458

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Potentiometrische Bestimmung von Hydroxyd oder Hydrogencarbonat in Soda (F. Čůta und Z. Velebil) 297

Fällung und quantitative Bestimmung von Kalium (T. Dupuis) 298

Maßanalytische Bestimmung von Kalium (A. F. Jevinš und Ja. K. Ozol) 298

Magnesium (M. M. Tillu) 299

Calcium (C. C. Miller; C. Duval) 299

Mitfällung von Verunreinigungen durch Bariumsulfatniederschläge (C. A. Streuli, H. A. Scheraga und M. L. Nichols) 299

Mitfällung von Zink-, Kobalt- und Eisensulfid (N. A. Rudnev) 300

Reagens zur volumetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Cadmium (J. L. Walter und H. Freiser; J. L. Walter und H. Freiser) 300

Borwasserstoff Dekaboran (E. L. Simons, E. W. Balis und H. A. Liebhafsky) 300

Volumetrische Bestimmung von Natrium- oder Kaliumborhydrid (S. W. Chaikin; D. A. Lyttle, E. H. Jensen und W. A. Struck) 301

Formen der Kieselsäure (D. T.-W. Chow und R. J. Robinson; R. J. Robinson und G. Kemmerer; R. J. Robinson und B. S. Putnam) 301

Zirkoniumbestimmung mit Mandelsäure (E. C. Mills und S. E. Hermon; C. A. Kumins) 302

Bestimmung von Blei als Sulfat (Ph. J. Elving und W. C. Zook; E. R. Caley und Ph. J. Elving; Ph. J. Elving und R. E. van Atta) 302

Ultraviolettspektrophotometrische Niobbestimmung in Gegenwart von Titan (G. Charlot) 302

Bestimmung von Niob, Tantal und Titan nebeneinander (H. Bhattacharya) 303

Bestimmung von metallischem Eisen, FeO und Fe_2O_3 nebeneinander in Eisenschwamm (J. Aubry und F. Marion) 304

Bestimmung sehr kleiner Mengen von Ruthenium (J. E. Currah, A. Fischel, W. A. E. McBryde und F. E. Beamish; D. D. de Ford) 304

Seite

Deuterium (R. G. Haldeman, P. Harteck; G. R. Clemo und G. A. Swan; C. A. Dubbs; J. Graff und D. Rittenberg; R. B. Alfin-Slater, S. M. Bock und M. Swislocki; J. Bigeleisen, M. L. Perlman und H. C. Prosser). Mit 1 Textabbildung 264

Kalium (R. J. Winterton; S. A. Celsi; T. Gaspar y Arnal; R. Belcher und J. W. Robinson; A. Linz; Hastings und Indiani; R. Faber und Th. P. Dirkse; E. Amdur) 366

Alkalimetrische Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander (E. Schulek und L. Szlatinay; E. Schulek und E. Kőrös) 367

Colorimetrische Bestimmung des Caesiums (C. Duval und M. Doan; E. R. Caley; W. Strecker und F. O. Diaz; F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies) 368

Kupfer (F. Feigl und A. Caldas; F. Feigl und A. Caldas; A. Ch. Batalin; J. Kimmuen; R. K. McAlpine; L. Meites; H. W. Foote und J. E. Vance; K. Tantranon und B. B. Cunningham; R. C. Sisco, B. B. Cunningham und P. L. Kirk; K. W. Ellis und N. A. Gibson; G. F. Smith und D. H. Wilkins; J. Hoste, J. Eeckhout und J. Gillis; A. Jewsbury) 369

Nachweis von Kupfer, Kobalt und Nickel mit Isochinolin-Ammoniumrhodanidreagens (H. F. Schaeffer; L. A. Goedbloed) 375

Maßanalytische Bestimmung von Silber durch Reduktion zum Metall (R. Přibil, J. Doležal und V. Simon) 376

Beryllium (R. Airoldi; A. K. Sundaram und S. Banerjee) 376

Calcium (M. Bobtelsky und I. Bar-Gadda; F. Burriel-Martí, J. Ramírez-Muños und E. Fernández-Caldas) 377

Nachweis der Erdalkalimetalle im Laufe der qualitativen Analyse (J. Faucherre) 378

Trennung von Calcium und Strontium in der qualitativen Halbmikroanalyse (R. B. Hahn) 378

Schnellbestimmung von Calciumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd und Calciumcarbonat (R. Sersale und E. Gregorio) 378

Zink (M. R. Richardson und A. Bryson) 379

Zink-Cadmiumtrennung (A. Bryson und S. L. Lowy) 379

Quecksilber (F. Lucena-Conde) 380

Aluminium (Z. Holzbecher; S. K. Dubrovo; F. F. Miller, K. Gedda und H. Malissa; I. Sajó; H. L. Watts und D. W. Utley; E. Goon, J. E. Petley, W. H. McMullen und S. E. Wiberley; O. A. Kenyon und H. A. Bewick; S. E. Wiberley und L. G. Bassett; D. W. Margerum, W. Sprain und Ch. V. Banks) 380

Volumetrisches Mikroverfahren zur Thalliumbestimmung (P. H. Schulitz) 384

Ultraviolettspektrophotometrische Cerbestimmung (G. Telep und D. F. Boltz) 385

Photometrisches Bestimmungsverfahren für seltene Erden (L. Holleck, L. Hartinger und D. Eckardt) 385

Mikrochemischer Nachweis von Zinn(II)-Ionen (E. Ružička) 385

Thorium (N. Eswaranarayana) 386

Nitrat (J. Datta; H. Hartmann und G. Bäthge; H. Rupe und F. Becherer; C. Hansen; F. Mach und W. Lepper; Z. G. Szabó, L. G. Bartha und F. Simon-Fiala) 386

Gravimetrische Bestimmung des Wismuts (G. S. Deshmukh und E. T. Varkey) 388

Kritische Überprüfung verschiedener Reagenzien zur colorimetrischen Sulfidbestimmung (H. Koren und W. Gierlinger; E. Field und C. S. Oldach) 388

Seite

Verfahren zur indirekten Sulfidbestimmung und zur Cadmiumbestimmung (V. Vašák und V. Machálek) 388

Gravimetrische Sulfatbestimmung (R. Belcher und D. Gibbons; A. Werner, F. Salzer und M. Pieper) 389

Spektrophotometrische Mikrobestimmung von Sulfat und organischem Schwefel (L. Andersen) 390

Uran (J. Sekerka und J. Vorlíček; V. Simon, J. Sekerka und J. Doležal; R. Přibil und J. Vorlíček; J. Halpern; L. Silvermann, L. Moudy und D. W. Hawley; B. Hök; J. H. Yoe, F. Will III und R. A. Black; A. K. Chakraburtty, D. Sen und B. Rây; G. Faraone; E. Broda; Dilworth, Occhalini und Payne; A. F. Kovarik und N. I. Adams jr.) 390

Volumetrische Bestimmung von Mangan und Jhrom (M. Tanaka) 393

Eisen (A. de Sousa; Ch. Ott; A. Boucherle; A. K. Majumdar und B. Sen; R. H. Maier) 393

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Neuere Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse (W. Kirsten) 68

Automatischer Universalverbrennungsofen (R. Levy und P. Mathieu) . . . 68

Verbesserung der Mikroelementaranalyse mit leerem Verbrennungsrohr (R. Belcher und G. Ingram; G. Ingram; G. de Vries und E. van Dalen) 68

Hochtemperaturöfen zur organischen Elementaranalyse (W. Kirsten) . . . 68

Anwendung von Mangandioxyd als Absorptionsmittel in der Mikroelementaranalyse (G. Ingram; R. Belcher und G. Ingram; R. Belcher und G. Ingram) 69

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in Schwefel und Stickstoff enthaltenden organischen Substanzen (P. N. Fedoseev und M. M. Pavlenko; P. N. Fedoseev und M. M. Pavlenko) 69

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Substanzen (W. H. Throckmorton und G. H. Hutton) 70

Mikrobestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen (A. Sirotenko) 70

Stickstoff (N. Oda, A. Kaji und M. Kubo; Sh.-Sh. Kao und W. C. Woodland; W. Kirsten; W. Kirsten; W. Kirsten; J. Unterzaucher; W. Kirsten; G. Ingram; R. Belcher und G. Ingram; A. P. de Groot und J. C. A. Mighorst; I. Ribas und D. Vázquez-Gesto; H. T. Vlaar; F. Zinneke; C. H. Perrin) 71

Selektive Bestimmung verschiedener Stickstofformen (M. Marzadro) . . . 73

Schwefel (M. Chambon und H. Geryot; B. Wurzschmitt; R. Belcher und G. Ingram; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen; H. Staudinger und G. Niessen) . . . 74

Mikrobestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen (R. Belcher und G. Ingram; R. Belcher und G. Ingram; G. Ingram) . . 75

Nebeneinanderbestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Verbindungen (O. Mikl und J. Pech; O. Mikl und J. Pech) 76

Phosphor (R. Lévy; R. Lévy; T. S. Ma und J. D. McKinley jr.) 76

Bestimmung von Antimon in aromatischen organischen Verbindungen (N. T. Wilkinson) 77

Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen (R. Belcher, D. Gibbons und A. Sykes) 78

Nasse Veraschung organischer Substanzen (G. F. Smith) 131

Seite

Zerstörung organischer Stoffe mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd (L. Erdey und L. Jankovits). Mit 1 Textabbildung 131

Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Zinnverbindungen (D. Colaitis und M. Lesbre; L. Malaprade) 132

Mikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen (J. Unterzaucher; H. Swift und E. S. Morton). Mit 1 Textabbildung 132

Abänderung der Parnas-Wagner-Pregl-Apparatur (E. H. Sheers und M. S. Cole). Mit 1 Textabbildung 133

Halogene (R. Wickbold; J. Voigt; A. J. Monte Bovi, A. Halpern, H. Koretsky und T. Dunne; L. J. Lohr, T. E. Bonstein und L. J. Frauenfelder; W. M. McNevin und W. H. Baxley; M. K. Zacherl und H. G. Krainick; D. Subba Rao und G. D. Shah). Mit 2 Textabbildungen 133

Mikronachweis von Quecksilber in organischen Substanzen (F. Feigl; G. Sachs) 136

Volumetrische Mikrobestimmung von Selen in organischen Substanzen (G. Kainz und A. Resch; B. Wurzschmitt) 137

Bestimmung von Tellur in organischen Substanzen (F. H. Kruse, R. W. Sanftner und J. F. Suttle) 137

Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen (J. Goerdeler und H. Domgörgen; H. Wüstner; D. Davidson) 305

Direkte Mikrobestimmung von Sauerstoff (J. Unterzaucher) 305

Mikrobestimmung von Brom und Chlor in organischen Verbindungen (J. A. C. van Pinxteren). Mit 1 Textabbildung 305

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung der Ringzahl in gesättigten Kohlenwasserstoffen (H. J. Waterman und H. Booy; J. C. Vlugter, H. J. Waterman und H. A. van Westen; W. J. C. de Kok und H. J. Waterman) 138

Maßanalytische Bestimmungsmethode von Aldehyden (S. Siggia und E. Segal) 138

Fällung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (C. Neuberg, A. Grauer und B. V. Pisha 138

Alkylhalogenide, O-Alkyl- und N-Alkyl-Gruppen (M. Jureček und M. Večeřa) 139

Farbreaktionen von primären aromatischen Aminen (S. Ohkuma) 139

Tüpfelnachweis von Sulfonylchloriden (E. Sawicki) 139

Mono-, Di-, Tri- und Tetramethylthiocarbamide (R. H. Sahasrabudhey und R. Singh) 140

Quantitative Bestimmung von Methanol (D. A. Skoog und M. Budde) . . 140

Bestimmung von N-Oxyden der Alkaloide (G. Biglino und E. Borello; G. Biglino; G. Biglino) 140

Überjodsäure als Reagens für funktionelle Gruppen in der organischen Chemie (M. P. Fleury) 307

Spektrophotometrische Bestimmung von Aminogruppen mit diazotierter Sulfanilsäure (D. Fraser und H. G. Higgins) 307

Bestimmung primärer Alkohole (L. N. Petrova) 307

Ternäre Gemische von Methanol, Äthanol und Aceton (H. H. Amer, R. R. Paxton und M. van Winkle) 308

Nachweis von höheren Alkoholen, von Linolsäure, Ascorbinsäure und Phenolen (L. Rosenthaler; H. Auterhoff; L. Rosenthaler; L. Rosenthaler) . . 308

Bestimmung von Formaldehyd in Gegenwart von Phenolen und Phenolalkoholen (J. I. de Jong; E. Pfeil und G. Schroth) 309

Colorimetrische Bestimmung von 2,3-ungesättigten Aldehyden (Fumaraldehydsäure, Maleinaldehydsäure) (F. L. Breusch und E. Ulusoy) . . . 309

Seite

Bestimmung von Crotonaldehyd in Butyraldehyd (J. Kubias und S. Pilný; H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt) 310

Empfindliche Farbreaktion auf Aceton neben Formaldehyd und Acetaldehyd (A. Castiglioni; L. Rosenthaler) 310

Bromometrische Methode zur Bestimmung von Ameisensäure und von Nitrit (J. V. L. Longstaff und K. Singer) 311

Bestimmung von Essigsäureanhydrid (G. Parravano) 311

Bestimmung der Fettsäuren in Oxyfettsäuren enthaltenden Gemischen (K. T. Achaya und S. A. Saletore) 312

Bestimmung von Acetessigsäure (F. Bahner) 312

Bestimmung von Pyrazin (W. Seaman, J. T. Woods und W. Leibmann; C. Stoehr) 313

Bestimmung von Glucose (L. Panizo-Alonso und J. Martínez-Bruna) . . . 313

Bestimmung von Zucker und Cellulose (V. L. Frampton, L. P. Foley, L. L. Smith und J. G. Malone) 313

Nachweis von Aminosäuren, Ascorbinsäure und Zuckern (G. Beck) 314

Bestimmung von Isonicotinsäure (E. F. G. Herington) 315

IV. Spezielle analytische Methoden.

1 Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Analytische Untersuchungsmethoden für Nahrungsmittel (J. R. Matchett und H. W. von Loesecke; J. R. Matchett und H. W. von Loesecke) . . 141

Identifizierung von Stabilisatoren (M. H. Ewart und R. A. Chapman) . . . 142

Bestimmung von Wasser in Lebensmitteln und Drogen (J. Pritzker und R. Jungkunz; J. Pritzker und R. Jungkunz; P. Berg und S. Schmechel) 143

Verfahren zur Bestimmung von Gesamtpektin in Früchten (R. M. McCready und E. A. McComb) 143

Bestimmung der Aromazahl bei naturreinen Apfel- und Traubensäften (J. Koch und E. Breker) 144

Schnellbestimmung von Pektinstoffen in Citrussäften (J. H. Dietz und A. H. Rouse; S. M. Stark; W. Averill; Z. Dische; M. H. Carré und D. Haynes) 144

Untersuchung der künstlichen Färbung von Obsterzeugnissen durch doppelte Säulenchromatographie (G. Jakovliv und G. Colpé; G. Jakovliv und G. Colpé) 145

Analysenmethoden für Wein (D. Florentin) 145

Apparatur zur Messung des Redoxpotentials in Weinen unter Ausschluß von Luft (L. Deibner; L. Deibner) 145

Nachweis von Quecksilber als Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen Gärungsessig und Syntheseessig (C. J. van der Sluis) 145

Spezifische Farbreaktion auf Zucker (H. Tauber) 146

Indirekte Bestimmung von Wasser in zuckerhaltigen Erzeugnissen wie Honig, Konfitüre, Fruchtextrakten usw. (J. Terrier) 146

Bestimmung von Stärkesirup in Marmelade (L. Petersmann; A. Juckenack und R. Pasternack) 147

Stärkebestimmung in Lebensmitteln (H. Hadorn und K. W. Biefer; C. Baumann und J. Grossfeld; Th. von Fellenberg; C. Mannich und K. Lenz) 147

Stärkebestimmung im Getreidekorn (V. A. Smirnov und A. I. Smirnova) . . 148

Bestimmung des Säuregrades von Mehl und Brot (H. Thaler und F. Kiermeier) 148

Seite

Bestimmung von Benzoylperoxyd in Mehl und Brot (R. A. Knight und D. W. Kent-Jones; J. R. Nicholls; E. T. Illing) 149

Charakterisierung von Weinessig durch seinen Proteid-Ammoniakwert (S. N. Mitra; E. W. Taylor) 227

Serienmäßige Halbmikrobestimmung von Stickstoff in Bier (A. J. Llacer; K. Marcali und W. Rieman) 227

Einfache Apparatur zur Trennung der Zucker von Stärke und Dextrinen (W. A. C. Campen und H. Geerling). Mit 1 Textabbildung 227

Klären von Schokoladelösungen zur Zuckerbestimmung (H. Streuli und M. Stesel; M. Somogyi; H. Flaschka) 228

Kritische Untersuchung der Bestimmungsmethoden der Zuckerarten im Honig (H. Hadorn; Th. von Fellenberg; F. Th. van Voorst) 229

Trennung der Kohlenhydrate der Hefe (W. E. Trevelyan und J. S. Harrison; R. D. Hotchkiss; W. E. Trevelyan, R. S. Forrest und J. S. Harrison) . . 229

Bestimmung von Kartoffelstärke in Mehl (H. de Miranda) 231

Milch (Central Bur. of Standards, den Haag; A. G. Leggatt; M. Ramos-Cordova; E. I. Johnson und J. King; R. Schober und A. Fricker; W. Rüdorff und H. Zanmer; H. Hänni; R. E. Canny; S. Fleury und R. Eberhard; Ch. Dumazert und M. Bozzi-Tichadon) 232

Untersuchung der Butterfettoxydation (D. A. Biggs und L. R. Bryant; W. L. Dunkley und W. G. Jennings) 235

Refraktometrische Schnellmethode zur Bestimmung des Ölgehaltes in Oliven (S. A. Kaloyereas und W. V. Cruess; S. A. Kaloyereas, W. V. Cruess und B. E. Lesley) 235

Bestimmung des Wassergehaltes in amerikanischem Käse und Käsezubereitungen (J. H. Cook, H. C. Follstad und W. W. Fischer) 236

Fettbestimmung in Molkenkäse (Y. Buchholz und I. Smith) 236

Ermittlung des Eigehaltes von Eierteigwaren (H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Hadorn und R. Jungkunz; B. Alberti) 236

Bestimmung von Gelatine in Fleischextrakt und Fleischbrühe (Analytical Methods Committee) 237

Nachweis phosphathaltiger Bratzusatzmittel in Fleischerzeugnissen (R. Grau, R. Hamm und A. Baumann) 237

Neue Methode zur Bestimmung der Salicylsäure in Lachsersatz (R. Hutschenreuther) 238

Bestimmung des Schalengehaltes in gebrochenem Kakaokern (H. Streuli und J. Schär) 238

Bestimmung von Theobromin in Kakaorückständen (K. W. Gerritsma und J. Koers; H. Boie) 238

Bestimmung des Glucoalkaloids Tomatin in Tomaten (J. Gyenes) 239

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Wasser (A. L. Waldo und R. E. Zipf; H. H. Willard und Ch. A. Horton; G. Gad und M. Manthey; F. E. Clarke; C. N. Sawyer) 149

Bestimmung der durch Hefe nicht vergärbaren, reduzierenden Substanzen in Melasse (H. Pellet und C. Muller; G. M. S. Donald, G. G. Freeman und M. N. Cunningham) 150

Aufbewahrung von mit Hefe vergorenen Lösungen vor der Restzuckerbestimmung (G. M. S. Donald, G. G. Freeman und M. N. Cunningham; G. G. Freeman und R. I. Morrison) 151

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Fructose und Sorbose (F. J. T. Harris; D. T. Englis und J. W. Miles) 151

Bestimmung von Pentosen und Hexosen nebeneinander (W. R. Fernell und H. K. King) 151

Analyse eines Gemisches von Mono- und Oligosacchariden (J. E. Stark und M. Somogyi; S. C. Pan, L. W. Nicholson und P. Kolachov; B. H. Olson und M. J. Johnson) 152

Bestimmung von Stärke durch Säurehydrolyse (G. Gorbach und J. Turjanskyj; G. Gorbach; G. Gorbach und P. Schäfer) 153

Bestimmung des Carboxylgehaltes von oxydierter Stärke (M. F. Mattisson und K. A. Legendre; E. Heymann und G. Rabinov; K. Wilson) 153

Analyse von Phthalsäureestern der Cellulose und des Polyvinylalkohols (C. J. Malm, L. B. Genung und W. Kuchmy) 154

Bestimmung von Eisen in mattierter Viscose-Kunstseide (E. G. Brown und T. J. Hayes) 154

Methylolgruppen in Harnstoff-Formaldehydkondensaten (J. I. de Jong; E. Pfeil und G. Schroth; J. I. de Jong und J. de Jonge) 155

Bestimmung von Weichmachern usw. in Polymethylmethacrylaten und Mischpolymerisaten (J. Haslam, S. Grossman, D. C. M. Squirrel und S. F. Loveday; I. M. Kolthoff und W. E. Harris) 155

Verfahren zum schnellen Abschätzen des Restfettgehaltes von Textilien (H. G. Wagner) 156

Rohfaserbestimmung nach dem Weender Verfahren (G. Gorbach und H. Butscher; G. Gorbach) 156

Methode zur Bestimmung von Linolsäure und konjugierten Diensäuren R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, F. C. Pack und R. W. Planck; R. T. O'Connor, M. F. Stansbury, H. G. Damaré und S. M. Stark jr.; B. A. Brice und M. L. Swain; B. A. Brice, M. L. Swain, S. F. Herb, P. L. Nichols jr. und R. W. Riemenschneider; R. T. O'Connor, D. C. Heinzelman, R. S. McKinney und F. C. Pack; F. C. Pack, R. W. Planck und F. G. Dollear) 156

Probenahme von Fetten (H. Pardun) 157

Qualitative Prüfung von Fetten (J. Baltes) 157

Bestimmung des Schaumvermögens von Waschmitteln (H. Machemer, W. Griess und H. Mugele) 158

Erkennung der Phosphate in Waschmitteln (E. Heinerth; E. Heinerth; B. Raistrick, F. J. Harris und E. J. Lowe; W. Dewald und H. Schmidt; B. Wurzschmitt und W. Schuhknecht) 158

Bestimmung des Gehaltes von Aluminiumseife an freier Fettsäure (K. J. Mysels, H. H. Pomeroy und G. H. Smith) 159

Bestimmung des Gehaltes an Aluminiumnitrid in Kohlenstoffstählen (F. Meunier und A. Demarez) 315

Stickstoffbestimmung in Kohlenstoffstählen (F. Meunier und A. Demarez) . 316

Mikrobestimmung von Chlorpikrindämpfen in der Luft (L. Feinsilver und F. W. Oberst) 316

Bestimmung der Säure und der Verseifungszahl von Wachsen (G. Spengler und E. Wöllner) 316

Bestimmung der Jodzahl (H.-H. Grandjean) 317

Äthoxose und ihr Nachweis (E. Letzig) 459

Quantitative Bestimmung von Äthyl- und Isopropylestern der Phenylcarbamidsäure (Ju. A. Baskakov und N. N. Melnikov) 459

Rationelle Analyse von Arsenerzen (A. T. Černyi und K. V. Podojnikova) . 460

Seite

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Apparat zur volumetrischen Bestimmung des ätherischen Öls in Drogen (K. Brückner; O. Moritz; K. Bournot). Mit 1 Textabbildung 239

Halbmikromethoden zur serienmäßigen Bestimmung von ätherischem Öl, Estermenthol, Menthol und Menthon (W. Matthias) 240

Gehaltsbestimmung von ätherischem Öl in Drogen (M. Schirm; O. Moritz; J. F. Clevenger) 240

Gehaltsbestimmung von Spiritus Menthae pip. (H. Bogner) 240

Bestimmung von Eisen(II)-salzen und einigen Metallverreibungen in Arzneimitteln (E. Schneider; L. W. Andrews) 461

Gravimetrische Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle (E. Stahl). Mit 1 Textabbildung 462

UV-spektrophotometrische Analyse von 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylmandelat (M. J. E. Ernsting, R. F. Rekker, J. H. Bos und W. Th. Nauta) 463

Quantitatives Bestimmungsverfahren organischer Stickstoffbasen (L. Levi und Ch. G. Farmilo) 463

Colorimetrische Methode zur Bestimmung von Procain-Benzylpenicillin in Futtermitteln (M. G. Ashley und J. F. Lees) 463

Bestimmung von Geosid (Glucosid des Eugenols) in den Wurzeln von Geum-Arten (R. Hegnauer) 463

Chemische Bestimmung der chloroformlöslichen Digitalisglucoside (C. J. Eastland, D. P. Lawday und E. H. B. Sellwood) 464

Titrimetrische Bestimmung von Trimethadion, Phenobarbital und Phenylmethylbarbital (H. Vasbinder und H. R. van der Sijde) 464

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Colorimetrische Mikrobestimmung von Kalium im Serum (S. Baar) 78

Äthanol und Methanol (R. S. Watson; E. Scheibe und H. Frey; K. Grosskopf; F. J. Scandrett; E. Weinig und G. Neugebauer; K. Agner und E. Belfrage; M. F. Mason und R. Solow) 78

Mikrobestimmungsmethoden von Tryptophan (C. Portner und O. Högl; J. R. Spies und D. C. Chambers) 80

Bestimmung von Desoxypentosenucleinsäure und Pentosenucleinsäure in Geweben des Nervensystems (J. E. Logan, W. A. Mannell und R. J. Rossiter, K. K. Tsuboi) 80

Mikrobestimmung von Kalium in biologischem Material (E. Sánchez-Serrano und I. López-Santos) 317

Calciumbestimmung in biologischem Material (W. P. Norris und B. J. Lawrence; J. Sacks) 318

Bestimmungsmethoden für Milchsäure (F. Kubowitz; H. J. Fuchs; B. F. Avery und A. B. Hastings; B. Mendel, W. Engel und I. Goldscheider; Z. Dische und D. Laszlo) 319

Nachprüfung der Leipertschen Hypobromidmethode zur Reststickstoffbestimmung (T. Leipert; R. Stumpff) 319

Bestimmung von Alanin und Threonin in Eiweißhydrolysaten (B. F. Folkes; E. Eegriwe; A. L. Virtanen und N. Rautanen) 320

Spektrophotometrische Bestimmung der sauren und alkalischen Phosphatase (H. Brandenberger und R. Hanson) 320

Literatur (Hoppe-Seyler/Thierfelder) 396

Jod (E. Klein; E. Klein; N. B. Talbot, A. M. Butler, A. H. Salzman und P. M. Rodriguez; A. Taurog und J. L. Chaikoff; S. B. Barker; H. F. W. Kirkpatrick; A. Taurog und J. L. Chaikoff; C. Nieman, W. J. Roose-

Seite

laar und H. de Haan; L. W. O'Neal und E. S. Simms). Mit 2 Textabbildungen 396

Essigsäure (E. Ciaranfi und A. Fonnescu; K. Oono) 399

Bestimmung der Gesamtlipoide im Serum (B. Swahn; G. Brun) 400

Bestimmung kleiner Mengen Cystin (J. J. Kolb und K. Toennies; O. Folin und A. D. Marenzi; O. Folin) 400

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Nachweis von niederen aliphatischen Alkoholen in der toxikologischen Praxis (W. Schwerd und C. L. Garhammer) 160

Nachweis von auch mit Wasserdampf flüchtigen Giften (H.-J. Goldbach und R. Opfer-Schaum; H.-J. Goldbach und R. Opfer-Schaum; L. Kofler und R. Wannenmacher; C. Griebel und F. Weiss; R. Opfer-Schaum; H.-J. Goldbach; H.-J. Goldbach und R. Opfer-Schaum) 160

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus dem Universitäts-Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie Marburg/Lahn.

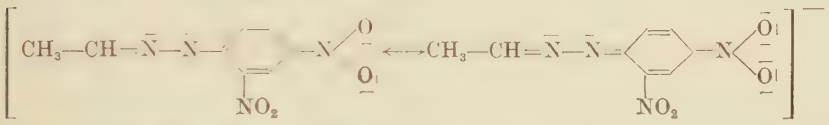
Zur Bestimmung geringer Mengen Acetaldehyd.

Von
HORST BÖHME und OTTO WINKLER.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 12. Januar 1954.)

Wir waren kürzlich vor die Aufgabe gestellt, sehr geringe Mengen Acetaldehyd in wäßriger Lösung oder bei Gegenwart von Äthylalkohol quantitativ zu bestimmen. Geeignet schien die Farbreaktion des 2,4-Dinitrophenylhydrazons in alkalischem Medium, die bereits die Entdecker dieser Verbindungsklasse, TH. CURTIUS und G. M. DEDICHEN[5], beschrieben haben und die einem resonanzstabilisierten Anion



zuzuschreiben ist. Daß die Reaktion der 2,4-Dinitrophenylhydrazone zur optischen Bestimmung von Carbonylverbindungen geeignet ist, wurde bereits an mehreren Beispielen, wie am Methylglyoxal[1], an der Brenztraubensäure[4], an der α-Ketoglutarsäure[8] gezeigt. Schließlich entwickelten G. R. LAPPIN und L. C. CLARK[6] auf dieser Basis kürzlich ein Verfahren, das allgemein zur Bestimmung von Oxo-Verbindungen geeignet sein soll. Sie bilden aus Aldehyden bzw. Ketonen mit überschüssigem Dinitrophenylhydrazin in salzsaurer Lösung das Hydrazon, versetzen mit Alkali und messen im Photometer gegen eine Vergleichslösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Alle untersuchten Oxo-Verbindungen sollen ein Absorptionsmaximum bei 476—478 mμ und einen molaren Extinktionskoeffizienten von $2{,}72 \cdot 10^4$ zeigen.

Wir haben dieses Verfahren an Acetaldehyd nachgeprüft und eine 10^{-3} molare, wäßrige Lösung, der Vorschrift von LAPPIN und CLARK[6] folgend, mit Dinitrophenylhydrazinlösung und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure ½ Std auf 50° C erwärmt, sowie nach dem Abkühlen mit methanolischer Kalilauge versetzt. Die auftretende Rotfärbung war jedoch nur wenig beständig, auch zeigte die Messung im Spektralphotometer nicht das angegebene Maximum bei 478 mμ. Die Extinktion, die im Stufenphotometer zweckmäßigerweise mit dem Filter S 45 oder S 55 gemessen wird, sinkt im Verlauf der ersten Stunde stark ab und bleibt

dann bei etwa $^1/_3$ des Anfangswertes einigermaßen beständig, während nach Lappin und Clark[6] erst im Verlauf von mehreren Tagen ein geringes Ausbleichen zu beobachten sein soll. Dieselben Verhältnisse fanden wir auch ausgehend von kristallinem Acetaldehyddinitrophenylhydrazon[3], wo gleichfalls beim Stehenlassen der alkalischen Lösung eine Abnahme der Extinktion eintritt.

Die Methode von Lappin und Clark[6] ist somit zur Bestimmung von Acetaldehyd nicht geeignet. Auch bei Anwendung anderer Basen wie Lithium-, Barium- oder Natriumhydroxyd, Ammoniak, Pyridin, Anilin, Di-

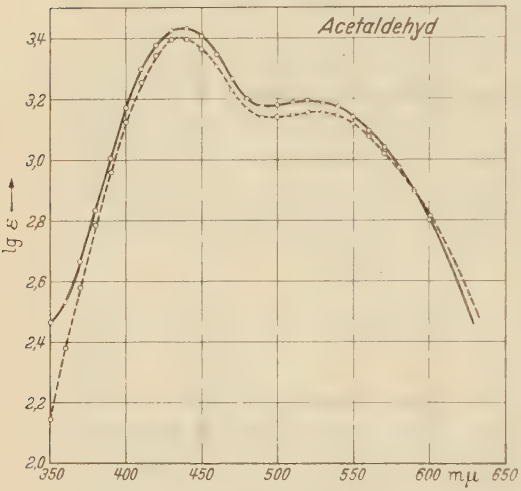


Abb. 1.

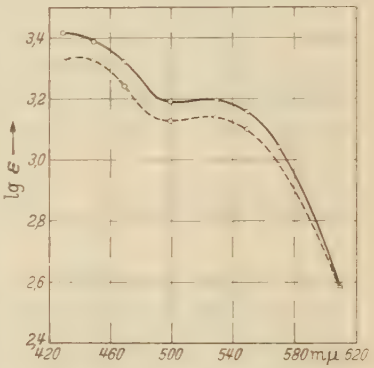


Abb. 2.

Abb. 1. Typische Farbkurve von Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon in alkalischer Lösung (Spektralphotometer Zeiss). 1. ausgehend von krist. Dinitrophenylhydrazon (gemessen gegen Wasser) o—o; 2. ausgehend von Acetaldehyd und Dinitrophenylhydrazin (gemessen gegen Vergleichslösung) -o---o-.

Abb. 2. Typische Farbkurve von Acetaldehyddinitrophenylhydrazon in alkalischer Lösung (Stufenphotometer nach Pulfrich). 1. ausgehend von krist. Dinitrophenylhydrazon (gemessen gegen Wasser) o—o; 2. ausgehend von Acetaldehyd und Dinitrophenylhydrazin (gemessen gegen Vergleichslösung) -o---o-.

methylanilin, Piperidin oder Triäthanolamin findet man das gleiche Verhalten. Pyridin bewirkt jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von methanolischer Kalilauge eine Farbreaktion, die innerhalb von 15 min nach Zugabe der Lauge praktisch konstant bleibt. Je niedriger der Wassergehalt der Farblösungen ist, desto geringer ist die Abnahme der Extinktion, doch kann man nicht vollständig auf die Anwesenheit von Wasser verzichten, weil sonst eine Trübung der Lösung durch ausfallende Salze eintritt. Für das Verhalten der Farblösung ist es grundsätzlich gleichgültig, ob man von Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon ausgeht, oder dieses wie bei der Methode nach Lappin und Clark[6] sich erst bilden läßt; in beiden Fällen bedingt der Zusatz von Pyridin eine

wesentliche Stabilisierung der Färbung und ermöglicht damit eine photometrische Bestimmung des Aldehyds. Abb. 1 zeigt die typischen Farbkurven mit dem Spektralphotometer von Zeiß* gemessen, Abb. 2 mit dem Stufenphotometer nach PULFRICH.

Für die Bildung des Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazons ist die Anwesenheit von Säure notwendig. LAPPIN und CLARK[6] schreiben deshalb vor, daß die Aldehydlösungen nach Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Salzsäure mit Dinitrophenylhydrazinlösung auf 50° C erwärmt werden. Wir haben zunächst geprüft, welchen Einfluß die Menge der zugesetzten Säure auf die Reaktion hat und fanden bei höher als 0,3 n Säurekonzentrationen abfallende Extinktionen. Das Gleiche gilt auch bei Abwesenheit freier Säure, während in einem Bereich zwischen 0,02 n und 0,2 n gleichbleibende Werte erhalten werden. Bei einer mittleren Konzentration von 0,1 n bedarf es zur Erreichung der maximalen Extinktion nach unseren Feststellungen auch keines Erwärmens auf 50° C, sondern nur eines 20—30 min langen Stehenlassens bei 20° C. Auch wenn man Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon in methanolischer Lösung bei Gegenwart von wäßriger Salzsäure unter den gleichen Bedingungen behandelt, beobachtet man eine Änderung der Extinktion, die mit zunehmender Konzentration der Säure absinkt. Dieses Verhalten weist auf Einstellung eines Gleichgewichtes hin, die durch Rückspaltung des Hydrazons bedingt sein könnte. Ein Ersatz der Salzsäure durch andere Säuren wie Schwefel-, Perchlor-, Ameisen- oder Essigsäure zeigte keine wesentlichen Unterschiede.

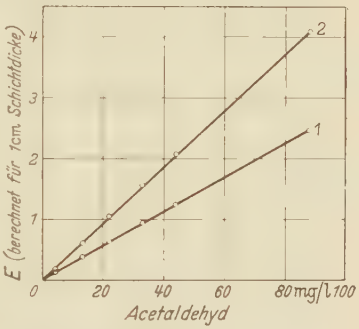


Abb. 3. Eichkurve zur Bestimmung von Acetaldehyd (Stufenphotometer nach PULFRICH). *1* Filter S 55; *2* Filter S 45.

Nachdem somit die Bedingungen festgelegt waren, unter welchen die Farbreaktion des Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazons in alkalischer Lösung zu reproduzierbaren Werten führt, haben wir die Gültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes für diesen Fall geprüft und steigende Mengen Acetaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung zur Umsetzung gebracht. Abb. 3 zeigt, daß eine lineare Abhängigkeit zwischen Aldehydmenge und den mit Filter S 45 oder S 55 gemessenen Extinktionen besteht. Die untersuchte Reaktion ist somit zur quantitativen Ermittlung des Acetaldehyds in wäßriger Lösung geeignet.

Eine gewisse praktische Bedeutung hat schließlich die quantitative Bestimmung von Acetaldehyd bei der Untersuchung von Äthylalkohol,

* Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel zur Beschaffung dieses Gerätes.

die nach den amtlichen Vorschriften der Monopolverwaltung durch Umsetzung mit m-Phenylendiaminhydrochlorid durchgeführt wird. Ein Alkohol, der mehr als 4 mg/l Acetaldehyd enthält, soll sich auf Zusatz einer frisch bereiteten, 10%igen wäßrigen Lösung des Hydrochlorids innerhalb von 10 min gelb färben. Diese Reaktion ist nur wenig spezifisch, auch scheint die angegebene Empfindlichkeit nicht zuzutreffen[2]. Um die Anwendbarkeit der Dinitrophenylhydrazonreaktion auf die Bestimmung des Acetaldehyds in Alkohol zu prüfen, haben wir käuflichen absoluten Alkohol zunächst durch Erhitzen mit Dinitrophenylhydrazin und anschließender Destillation von Carbonylverbindungen befreit und dann mit bestimmten Mengen Acetaldehyd versetzt. Bei der Bestimmung des Aldehyds auf dem angegebenen Wege fanden wir aber stets erheblich zu niedrige Werte. Da dies durch Acetalbildung bedingt sein konnte, wurde in weiteren Versuchen dem zu untersuchenden Alkohol Wasser zugesetzt. Hierauf gelang die Bestimmung des Acetaldehyds in Äthylalkohol ohne Schwierigkeiten. Mit Hilfe der angegebenen Vorschrift kann man Acetaldehydgehalte von mehr als 2 mg/l ohne Schwierigkeiten quantitativ bestimmen.

Beschreibung der Versuche.

Für die optischen Untersuchungen wurde einerseits von reinem Acetaldehyd ausgegangen, der zuvor nach Zusatz einer geringen Menge konz. Schwefelsäure sorgfältig über eine Kolonne fraktioniert worden war. Die Konzentration der durch Einwaage hergestellten wäßrigen Lösung wurde anschließend mit Hilfe der Hydrogensulfitmethode nach M. Ripper[7] kontrolliert. Andererseits wurde mehrfach aus Äthanol umkristallisiertes Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 167° C[3] verwendet.

$C_8H_8O_4N_4$ (224,2) Ber.: C 42,86; H 3,60; N 24,99,
Gef.: C 43,08; H 3,80; N 24,79.

Folgende Reagenzien kamen zur Anwendung:

1. Methanol, frei von Carbonylverbindungen. 1 Liter Methanol wird mit 5 ml konz. Salzsäure und 10 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf dem Wasserbad 2 Std am Rückflußkühler erhitzt und dann über eine Kolonne fraktioniert. Ein Vorlauf von etwa 5% und ein Nachlauf von etwa 10% der Gesamtmenge werden verworfen.

2. Methanolische Kalilauge. 10 g Kaliumhydroxyd (p. a.) werden in 20 ml Wasser gelöst und mit carbonylfreiem Methanol auf 100 ml aufgefüllt.

3. Salzsaure 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung. Man suspendiert 50 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin (p. a.) in einem 50 ml-Meßkolben in 30 ml carbonylfreiem Methanol, fügt 0,4 ml 38%ige Salzsäure zu, füllt mit carbonylfreiem Methanol zur Marke auf und löst durch Umschütteln. Die Lösung ist nur wenige Tage haltbar.

4. Pyridin (p. a.) über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt.

Bestimmung von Acetaldehyd in wäßriger Lösung.

Zu 1 ml salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung gibt man 1 ml der wäßrigen Acetaldehydlösung. Gleichzeitig versetzt man als Blindprobe 1 ml salzsaure Dinitrophenylhydrazinlösung mit 1 ml Wasser. Man läßt $^1/_2$ Std bei Zimmertemperatur stehen und fügt dann zu Probe und Blindprobe je 5 ml eines Gemisches

von 4 Vol. Pyridin und 1 Vol. Wasser sowie 1 ml methanolische Kalilauge. Nach genau 10 min mißt man die Extinktion der Probe mit dem Stufenphotometer mit Filter S 55 gegen die Blindprobe.

$$\text{Gehalt an Acetaldehyd in mg/l} = 35{,}8 \cdot \frac{\text{Extinktion}}{\text{Schichtdicke}}.$$

Aldehydbestimmung in Äthylalkohol.

1 ml salzsaure Dinitrophenylhydrazinlösung wird in einem Reagensglas mit 1 ml des zu untersuchenden Alkohols und 1 ml Wasser versetzt. Als Blindprobe dient ein Gemisch von 1 ml salzsaurer Dinitrophenylhydrazinlösung, 1 ml carbonylfreiem Methanol und 1 ml Wasser. Die Proben stellt man für ½ Std in ein Wasserbad von 50° C oder läßt sie bei Zimmertemperatur 1 Std stehen. Dann fügt man zur Probe und Blindprobe je 4 ml eines Gemisches von 7 Vol. Pyridin und 1 Vol. Wasser sowie 1 ml methanolische Kalilauge und mißt 5—10 min nach der Laugenzugabe die Extinktion der Probe mit Filter S 55 gegen die Blindprobe.

Gehalt an Carbonylverbindungen berechnet auf mg Acetaldehyd im Liter

$$= 31{,}7 \cdot \frac{\text{Extinktion}}{\text{Schichtdicke}}.$$

Literatur.

[1] Barrenscheen, K. H., u. M. Dreguss: Biochem. Z. **233**, 305 (1931); vgl. diese Z. **97**, 457 (1934). — [2] Beythien A., H. Hempel u. C. Wiesemann: Z. Unters. Lebensmittel **49**, 169 (1924). — [3] Campbell, N. R.: Analyst (London) **61**, 391 (1936); vgl. diese Z. **117**, 143 (1939). — [4] Case, E. M.: Biochemic. J. **26**, 753 (1932). — [5] Curtius, Th., u. G. M. Dedichen: J. prakt. Chem. [2] **50**, 266 (1894). — [6] Lappin, G. R., u. L. C. Clark: Analyt. Chemistry **23**, 541 (1951); vgl. diese Z. **134**, 224 (1951 52). — [7] Ripper, M.: Mh. Chem. **21**, 1079 (1900); vgl. diese Z. **41**, 61 (1902). — [8] Shimizu, T.: J. Biochemistry [Tokyo] **37**, 421 (1950).

Prof. Dr. H. Böhme, Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt/M.
(Leiter: Professor Dr. Dr. W. Diemair).

Studien zur quantitativen Bestimmung von Cholin neben Lecithin in pflanzlichem Material.

Von
L. Acker und G. Ernst.

(Eingegangen am 6. Januar 1954.)

Wir haben in Karottenpreßsäften die Wirksamkeit eines lecithinspaltenden Fermentes an Hand des aus einer bestimmten Menge Phosphatid freigemachten Cholins verfolgt[1]. Zur Trennung des Lecithins vom Cholin ätherten wir die Ansätze erschöpfend aus, was insofern keine Schwierigkeiten bereitete, als kaum eine Neigung zur Emulsionsbildung zu beobachten war. Auch die Erfassung des Cholins in der wäßrigen Phase war, wenn der Preßsaft vor dem Versuch durch geringe Acetonzugabe geklärt worden war, ohne Störung möglich.

Als wir aber das gleiche Ferment nach derselben Methodik in Aufschlämmungen aus Getreidemahlprodukten nachzuweisen versuchten, traten solche Schwierigkeiten auf, daß wir nicht umhin konnten, die hierfür in Frage kommenden Reinigungs- und Trennungsmöglichkeiten eingehend zu studieren. Der Äther bildete mit dem dicklichen wäßrigen Extrakt schwer trennbare Emulsionen und bei der Cholinbestimmung nach Roman zeigte sich nach Jodzugabe eine zusätzliche voluminöse, amorphe, braune Fällung, die eine quantitative Erfassung des Cholins unmöglich machte.

Wir haben die Cholinbestimmung in folgender Weise durchgeführt:

1—2 ml der cholinhaltigen Lösung werden in einem spitzen Zentrifugenglas (10 ml Inhalt, Glasschliffstopfen) mit 0,3 ml einer Lösung aus 157 g Jod und 200 g Kaliumjodid in 1 Liter versetzt, wobei sich ein wolkiger, brauner Niederschlag bildet. Zur Vervollständigung der Fällung bleiben die Gläser 10 min lang in Eiswasser stehen und werden dann — nach Abnehmen der Glasstopfen — 10 min lang mit 3000 U/min zentrifugiert. Das Cholin befindet sich als Enneajodid in Form feiner, grünlichschwarzer Kriställchen am Boden des Spitzgläschens. Die folgenden Operationen müssen wegen der Flüchtigkeit des Perjodids rasch und bei niedriger Temperatur durchgeführt werden. Die überstehende Flüssigkeit wird durch ein Allihnsches Röhrchen mit Glasfrittenfilter (15 G 4) unter kräftigem Saugen abgegossen und das Zentrifugenglas rasch und sorgfältig mit 3 mal 1 ml Wasser (oder noch besser mit gesättigter Kochsalzlösung) von 0° C ausgespült. Nach dem Absaugen des Waschwassers gibt man 1 ml Chloroform in das Zentrifugenglas und verschließt es gut. Das Filter wird nun mit 3 mal 1 ml Wasser von 0° C von noch anhaftendem Reagens befreit. Die etwa auf das Filter gelangten Enneajodidkristalle werden in 3 mal 1 ml Chloroform gelöst. Das abgesaugte Chloroform wird in das Zentrifugenglas zu dem bereits gelösten Enneajodid gegeben. Nach Stärkezugabe wird unter Umschütteln unmittelbar mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert. 1 ml 0,01 n Thiosulfatlösung entspricht 0,1335 mg Cholin. Die Tab. 1 gibt einen guten Überblick über die Fehlergrenzen und den günstigsten Konzentrations-

Tabelle 1. *Übersicht über die Fehlerbreite und den günstigsten Konzentrationsbereich des Verfahrens nach* Roman.

Cholinmenge in 1 ml	Zahl der Analysen	Anzahl der Analysen mit Abweichungen von					
		0—1%	1—2%	2—3%	3—4%	4—6%	Mittelwert
1—5 mg	20	6	5	6	1	2	3,0
0,05—1 mg	34	11	12	8	2	1	2,1
0,01—0,05 mg	24	9	5	6	3	1	2,3

bereich der Methode. Die Methode liefert demnach besonders günstige Ergebnisse im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 und 1,0 mg/ml.

Das colorimetrische Cholinbestimmungsverfahren nach F. R. Beattie[3], das auf der Ausfällung des Cholins als Reineckat und anschließender colorimetrischer Bestimmung der Reineckatlösung in Aceton beruht, erwies sich bei geringen Cholinmengen als weniger geeignet.

Diese Erfahrungen stimmen mit den früher[2] gemachten sehr gut überein.

Abtrennung des Lecithins.

Nach J. Sakahibara und T. Yosimaga[6] soll eine quantitative Trennung von Lecithin und Cholin durch Ausfällen des Lecithins mit einer 10%igen Eisencitratlösung möglich sein. Nach Abzentrifugieren des Niederschlages der ersten Fällung wird eine zweite Fällung mit kolloidalem Eisenhydroxyd und Eisencitratlösung angeschlossen. Wir haben an Modellösungen die Trennung nach folgender Modifikation vorgenommen:

2 ml der lecithin- und cholinhaltigen Lösung werden in einem Zentrifugenglas mit 1 ml einer 10%igen Eisencitratlösung versetzt. Die entstehende braune Fällung wird 5 min scharf zentrifugiert. Danach wird 1 ml einer Mischung von gleichen Teilen kolloidaler 5%iger Eisenhydroxydlösung und 5%iger Eisencitratlösung zugegeben. Nach weiterem 10minutigem Zentrifugieren sitzt der Niederschlag fest über dem zuerst ausgefällten Phosphatid. Das Abgießen der überstehenden Flüssigkeit in einen Schliffkolben und das Nachwaschen mit 3mal 1 ml Wasser macht daher keine Schwierigkeiten. Die vereinigten Lösungen werden nach Zugabe von 0,2 g Calciumcarbonat am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Eisenhydroxyd abfiltriert und das Filtrat in einem Meßkölbchen auf 25 oder 50 ml aufgefüllt. 2 ml dieser klaren Lösung werden, wie angegeben, zur Cholinbestimmung verwendet.

Wie man aus der Tab. 2 ersieht, ist die Methode zur Bestimmung von Cholin neben kleineren Mengen Phosphatid gut geeignet. Bei höheren

Tabelle 2. *Bestimmung von Cholin neben Lecithin nach* Sakahibara *und* Yosimaga *in Modellösungen.*

Cholinzugabe in mg	Phosphatidzugabe in mg	Gefundenes Cholin in mg	Fehler in % des Cholins
0,0	60,0	0,0	0
0,0	80,0	0,0	0
10,1	80,5	9,3	7,9
6,2	80,0	5,8	6,5
12,4	20,0	12,0	3,2
6,2	20,0	6,1	1,6
31,1	20,0	30,0	3,5
10,1	20,0	9,9	2,0

Phosphatidkonzentrationen und, wie wir fanden, bei Anwesenheit anderer fällbarer Substanzen, wie sie in Weizenmehlsuspensionen vorliegen, wird zu wenig Cholin gefunden. Wir sind daher wieder auf das zeitraubendere Ausäthern der Ansätze zurückgekommen, das, wie die Tab. 3 (S. 8) zeigt, auch bei höheren Phosphatidkonzentrationen mit größerer Genauigkeit arbeitet.

Es wurde dabei so verfahren, daß man die Lösungen in einem 50 ml-Erlenmeyerkölbchen mit 10 ml Äther versetzte und nach Verschließen mit einem dicht schließenden Korkstopfen, der mit Apothekerknoten befestigt wurde, auf einer kleinen Schüttelmaschine 15 min lang schüttelte. Während bei reinen Lösungen sich ein dreimaliges Ausschütteln als ausreichend erwies, wurden die dicklichen Suspensionen fünfmal extrahiert.

Danach lassen sich auch aus schwierigstem Material die Phosphatide mit befriedigender Genauigkeit abtrennen, wie ein mit R. Jäger bearbeitetes Beispiel zeigt. Es gelang damit, aus einer Suspension von Eidauerwaren mit einem Gesamtcholingehalt von 1,32% das Lecithin mit 1,28%

Tabelle 3.

Bestimmung von Cholin neben Phosphatid in Modellösungen nach dem Ausäthern.

Phosphatid-zugabe in mg	Cholingehalt in % des Phosphatids	Gefundenes Cholin in % des Phosphatids Ätherische Phase	Cholinzugabe in mg	Gefundenes Cholin in mg Wäßrige Phase
132,6	6,39	6,40	0	0
91,0	6,39	6,39	0	0
88,0	6,39	6,45	0	0
94,1	6,39	6,41	0	0
89,0	6,39	6,40	10,7	10,6
90,9	6,39	6,35	10,7	10,5
88,9	6,39	6,41	28,6	28,8
76,8	6,39	6,60	54,5	52,8

Cholin auszuäthern, nachdem durch Zugabe von Trichloressigsäure das Phosphatidoproteid Lipovitellin gespalten worden war. Die dabei auftretenden Emulsionen ließen sich durch Methanolzugabe und durch Ammoniumsulfat brechen.

Cholinbestimmung neben störenden Stoffen.

Nachdem die Abtrennung des Lecithins auch in schwierigen Fällen gelungen war, mußte die störungsfreie Bestimmung des Cholins in der wäßrigen Phase gelöst werden. Da wir Eiweiß als Störungsursache vermuteten, wandten wir eine Reihe von Eiweißfällungsmitteln an und studierten zuerst die Verhältnisse an Modellösungen, die mit Hilfe von Hühnereiweiß hergestellt waren. Die Carrezschen Lösungen (15%ige Kaliumcyanoferrat(II)- und 30%ige Zinksulfatlösung) gaben zwar klare, eiweißfreie Filtrate, aber die Niederschläge rissen erhebliche Mengen an Cholin mit, so daß z. B. Zugaben von 0,05 mg Cholin in 1 ml nach der Klärung nicht mehr nachweisbar waren. Auch die Fällung mit Natriumwolframat führte zu Verlusten, ebenso diejenige mit Bleiessig. Die besten Ergebnisse lieferte noch die Fällung mit Trichloressigsäure.

Die Anwendung dieser Erfahrungen auf die Auszüge aus Getreidemahlprodukten brachte Enttäuschungen. Trichloressigsäure führte selbst bei Zugabe von 10 ml einer 20%igen Lösung zu 5 ml eines Auszuges aus geschrotetem Weizen (20 g auf 80 ml Wasser) nicht zur restlosen Entfernung der mit Jod fällbaren Stoffe. Auch die Zugabe von 10 ml Aceton zu 5 ml Auszug entfernte die störenden Stoffe nicht, ebensowenig eine Menge von 4 g Ammoniumsulfat auf 10 ml Extrakt. Eine Alkoholbehandlung in der Siedehitze nach Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure gab

zwar gut filtrierbare klare Lösungen, bei Zugabe von Jod wurden aber immer noch schmierige Fällungen erhalten. Selbst 1—3stündiges Erhitzen mit wechselnden Salzsäuremengen (6—20% Säuregehalt der Lösung) konnte diese störenden Substanzen nicht ganz beseitigen. Mit den CARREZschen Lösungen gelingt zwar ihre Entfernung, jedoch schließen die erheblichen Cholinverluste diese Reinigungsmöglichkeit aus.

Erst die Anwendung einer von G. DUGET und E. KAHANE[5] angegebenen Behandlungsweise führte zum Ziele. Die genannten Autoren zerstörten die Begleitstoffe durch Erhitzen mit 30%iger Salpetersäure, dem sich eine Neutralisation mit $CaCO_3$ und noch eine Fällung mit Eisensulfat anschloß. Die nach dieser Methode durchgeführten Vorversuche an reinen Cholinlösungen zeigen, wie aus der Tab. 4 hervorgeht, daß hierbei die eingesetzten Cholinmengen mit befriedigender Genauigkeit wiedergefunden werden. Die Dauer des Erhitzens und die Konzentration der Salpetersäure sind ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Versuche mit den Auszügen aus Mahlprodukten von Weizen ließen schon eine Konzentration von 15—20% als ausreichend erscheinen. Außerdem erwies sich die Nachfällung mit Eisen(II)-sulfat als überflüssig. Durch das Kochen mit Salpetersäure der erwähnten Konzentration werden Eiweiß und Kohlenhydrate zerstört. Fettsäuren bleiben intakt, stören aber in geringer Menge die Cholinbestimmung nicht. Nach der Behandlung fettreicheren Materials ist eine Filtration notwendig.

Tabelle 4. *Einfluß der Salpetersäurebehandlung auf die Cholinbestimmung.*

HNO_3, Konzentration in %	Dauer der Erhitzung in Stunden	Cholinzugabe in mg	Cholin gefunden in mg	Fehler in % des Cholins
15	1½	4,14	4,00	— 3,4
15	1½	4,14	4,14	0
15	1½	4,14	4,23	+ 2,2
15	2	2,26	2,29	+ 1,3
15	2	1,87	1,84	— 1,6
15	2	1,87	1,92	+ 2,7
20	2	3,05	3,10	+ 1,6
20	2	3,05	3,10	+ 1,6
20	2	3,05	2,98	— 2,3
20	2	3,05	3,05	0
20	2	3,05	3,07	+ 0,7
20	2	3,05	3,09	+ 1,3
20	2	3,05	3,05	0
30	1½	0,71	0,70	— 1,4
30	1½	2,22	2,22	0
30	1½	2,22	2,25	+ 1,4
30	1½	4,14	4,12	— 0,5
30	1½	4,14	3,97	— 4,1
			Mittlere Abweichung	1,45%

Da auch Lecithin bei dieser Behandlung vollständig hydrolysiert wird, ist vor der Behandlung das Lecithin sorgfältig auszuäthern. Obwohl sich an Modellösungen 3maliges Ausäthern als ausreichend erwies, haben wir in pflanzlichem Material vorsichtshalber 5mal ausgeäthert. Die wäßrige Phase wurde nach Vertreiben des Äthers auf dem Wasserbade in einen 50 ml-Schliffkolben übergeführt. Die Konzentration von 20% wurde durch Zugabe der berechneten Menge an 67%iger Salpetersäure eingestellt. Dann wurde 2 Std lang am Rückflußkühler gekocht. Dabei klärt sich die Flüssigkeit und nimmt eine hellgelbe Farbe an. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt unter Kühlung mit 33%iger Natronlauge neutralisiert. Der Neutralpunkt läßt sich dabei am Umschlagen der hellgelben Farbe in ein tiefes Gelb oder Braun erfassen. Die Lösung wird in einem Meßkolben entsprechender Größe aufgefüllt, worauf in einem aliquoten Teil die Cholinbestimmung in der bereits geschilderten Weise vorgenommen werden kann.

Nach diesem Verfahren werden alle störenden Begleitsubstanzen soweit abgebaut, daß sie durch Jodjodkaliumlösung nicht mehr gefällt werden können. Durch das Vermeiden von Fällungs- und Filtrationsvorgängen gestaltet sich die Arbeitsweise sehr einfach.

Das Verhalten des Cholins beim Kochen mit Salpetersäure.

Die durch die Tab. 4 belegte Tatsache, daß nach der Salpetersäurebehandlung das Cholin quantitativ wiedergefunden wird, spricht für die erhebliche Stabilität des Cholinmoleküls. Da für die Perjodidbildung allein die basische Gruppe des Moleküls verantwortlich ist, wäre allerdings ein oxydativer Angriff an der Hydroxylgruppe, der zur Bildung von Betainaldehyd oder gar Betain führen würde, nicht ganz auszuschließen.

In der Literatur finden sich Hinweise für eine große Beständigkeit des Cholinmoleküls bei der Einwirkung von Salpetersäure[4, 7]. So war beim Eindampfen von Cholinsalzen mit konz. Salpetersäure lediglich die Bildung des Salpetrigsäureesters des Cholins neben dem Salpetersäureester festgestellt worden. Daneben fanden sich in geringen Mengen β-Dimethylaminoäthylnitrat, β-Aminoäthylnitrit und Trimethylamin.

Um uns über die tatsächlichen Veränderungen zu unterrichten, haben wir reines Cholin einer solchen Salpetersäurebehandlung unterworfen. Dazu wurden 4 g Cholinchlorid (p.a., Merck) mit 100 ml 20%iger Salpetersäure 2 Std lang am Rückflußkühler in schwachem Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Kalilauge genau neutralisiert. Die erhaltene Lösung wurde im Vakuum unter Stickstoff auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Über Nacht kristallisierte im Kühlschrank eine erste Fraktion derber Kaliumnitratkristalle aus. Durch weiteres stufenweises Einengen ließen sich 3 weitere Kaliumnitratfraktionen abtrennen. Die konzentrierte cholinhaltige Restlösung wurde filtriert und zum Auskristallisieren gebracht; mit wenig Alkohol wurde umkristallisiert und dann im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,8 g. Durch Nachwaschen der verschiedenen Kaliumnitratfraktionen mit Alkohol und Aufarbeitung der Rückstände wurde eine weitere cholinhaltige Fraktion gewonnen, die gesondert zur Untersuchung gelangte. Ihre Zusammensetzung entsprach qualitativ den unten angeführten Ergebnissen der Hauptfraktion. Die quantitative Erfassung dieser Fraktion scheiterte bei der Aufarbeitung.

Die Hauptfraktion hatte, nach Roman bestimmt, einen Cholingehalt von 47,8%. Sie war chloridfrei. Bei der Bestimmung der Verseifungszahl wurden 7 mg KOH

für 1 g Substanz verbraucht, was einem Estergehalt von 2,6%, berechnet als Salpetersäureester des Cholinnitrats, entspricht. Eine Aldehydgruppe ließ sich qualitativ mit fuchsinschwefliger Säure nachweisen. Durch Vergleich der Farbintensitäten mit Acetaldehyd als Vergleichssubstanz ließ sich ein Aldehydgehalt von 4—8%, berechnet als Betainaldehyd, abschätzen. Das Semicarbazon mit einem Fp. von 307° C konnte als Betainaldehydsemicarbazon identifiziert werden. Nach der Ausbeute zu schließen, konnte der Betainaldehyd nur in geringer Menge vorhanden sein. Das Vorliegen von Betain war unwahrscheinlich, da, wie Modellversuche zeigten, Betain unter den Bedingungen der Romanschen Bestimmung, also in neutralem Medium, nicht fällt, andererseits aber bei der Cholinbestimmung in Modellösungen nach Salpetersäurebehandlung die eingesetzten Cholinmengen wiedergefunden wurden. Erst in schwach saurer Lösung wird die Jodadsorptionsverbindung des Betains gebildet. Man kann daher Betain neben Cholin nachweisen, wenn man in neutraler Lösung das Cholin als Enneajodid ausfällt, nach Zentrifugieren die überstehende Lösung mit Salzsäure ansäuert und das Romansche Reagens zugibt. Nach dem negativen Ausfall dieser Probe ist die Anwesenheit von Betain in der Hauptfraktion auszuschließen. Damit schied also die Oxydation zur Carbonsäure aus. Um weiteren Aufschluß über die Zusammensetzung des Präparates zu erhalten, wurden der Gesamtstickstoff, sowie der organische und anorganische Stickstoff bestimmt. Beim üblichen Kjeldahl-Aufschluß wurden 5,58% organischer Stickstoff ermittelt, der einem Cholingehalt von 48,3% entspricht, in guter Übereinstimmung mit dem nach Roman gefundenen Wert von 47,8%. Der Gesamtstickstoff aus dem Kjeldahl-Aufschluß nach Reduktion des Nitratstickstoffs mit Eisenpulver betrug 14,9%. Nach dem negativen Ausfall des Chloridnachweises mußte das Cholin als Cholinnitrat vorliegen. Der nach Roman ermittelte Cholingehalt von 47,8% macht, auf Cholinnitrat umgerechnet, 65,4% der Substanz aus und enthält in dieser Form 2 × 5,53% N. Nach Abzug vom Gesamtstickstoff von 14,91% verbleibt noch ein Rest von 3,85% an Nitratstickstoff, der auf Kaliumnitrat umgerechnet 27,8% der Substanz ausmacht. Nach dem Veraschen der Substanz verbleiben 14,1% Asche, die, wenn man sie als K_2O in Rechnung setzt, 30,4% Kaliumnitrat entspricht und damit gut in das Bild paßt.

Tabelle 5. *Zusammensetzung des beim Kochen von Cholinchlorid mit Salpetersäure erhaltenen Substanzgemisches.*

Analysenverfahren	Ergebnis in %	umgerechnet auf % Cholinnitrat	% Kaliumnitrat
Cholin, nach Roman	47,8	65,4	
Organisch gebundener Stickstoff . .	5,58	66,1	
Gesamtstickstoff	14,91		
Anorganisch gebundener Stickstoff nach Abzug des auf Cholinnitrat entfallenden	3,85		27,8
Asche (K_2O)	14,10		30,4
		Mittelwert 65,8	29,1

Nach dieser Aufstellung (Tab. 5) ergänzen sich Kaliumnitrat und Cholinnitrat zu 95% der Substanz. Die Salpetersäurebehandlung von Cholinsalzen führt also nicht zu tiefgreifenden Änderungen am Cholinmolekül. Esterbindungen kommen in unerheblicher Menge vor, Betainal-

dehyd wird in der Größenordnung von einigen Prozenten gebildet. Zur Bildung von Betain kommt es jedoch nicht. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Ergebnis der Romanschen Bestimmung, wonach anzunehmen war, daß das Cholinmolekül höchstens so weit verändert sein konnte, wie es, ohne seine Fähigkeit zur Bildung eines Jodkomplexes zu beeinflussen, möglich war.

Literatur.

[1] Acker, L., W. Diemair und R. Jäger: Biochem. Z. **322**, 471 (1952). — [2] Acker, L., W. Diemair und R. Jäger: Biochem. Z. **322**, 473 (1952). — [3] Beattie, F. R. J.: Biochemic. J. **30**, 1554 (1936). — [4] Beilstein: Handb. d. org. Chem. Bd. 4, S. 309. — [5] Duget, G., und E. Kahane: Bull. Soc. Chim. biol. **28**, 799 (1946). — [6] Sakahibara, J., und T. Yosimaga: J. Biochemistry (Tokyo); ref. Bamann-Myrbäck, Methoden der Fermentforschung. Bd. 2, S. 1691. — [7] Schmidt, R.: Liebigs Ann. Chem. **399**, 57 (1913).

Privatdozent Dr. L. Acker, Frankfurt a. M., Paul Ehrlich-Str. 40.

Aus dem Forschungslaboratorium der Ondal GmbH., Hünfeld.

Über die Anwendung der „Künstlichen Höhensonne – Original Hanau" in der qualitativen Analyse.

III. Mitteilung*.

Nachweis von Barbitursäure, 2-Thiobarbitursäure und Pyridin.

Von

Hans Freytag.

(Eingegangen am 13. Januar 1954.)

Unter der Einwirkung der UV-Strahlung wird der Kern des Pyridins und einiger seiner Derivate zum Ammoniumsalz des enol-Glutaconaldehyds aufgespalten[5]. Dieser sehr reaktionsfähige Aldehyd vermag sich mit einer Reihe von Verbindungen leicht zu kondensieren, wobei z. B. mit primären aromatischen Aminen Polymethinfarbstoffe entstehen, die genügend charakteristisch sind oder charakteristisches Verhalten zeigen, um deren Nachweis zu gestatten. Pyridin selbst oder gewisse Homologe und Substitutionsderivate lassen sich mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[6] oder Dimedon[7] nachweisen. Durch die folgenden Ausführungen sollen meine früheren Befunde systematisch ergänzt werden. Es wird, ganz allgemein, ein Tüpfel der zu prüfenden Lösung mit der in Betracht kommenden Reagenslösung auf Filtrierpapier angetüpfelt und zumeist mit UV-Strahlung bestrahlt.

* II. Mitteilung siehe H. Freytag[4].

Zur Kennzeichnung aller Nachweise, die auf einer photochemischen Reaktion oder Reaktionsfolge beruhen, habe ich seinerzeit (1935) den Ausdruck *„photoanalytisch"* gebraucht, im Gegensatz zu luminescenzanalytischen, zu welchen natürlich auch Nachweise auf Grund einer während der nichtphotochemischen Reaktion entstehenden fluorescierenden Verbindung gehören[8]. Spätere Beispiele für photoanalytische Nachweise sind etwa die Feststellung von Bleitetraäthyl oder -phenyl in Treibstoffen nach B. Steiger[11] und der Oxalsäure nach K. Klanfer und A. Luft[9] in Leder, bei der Licht die beweisende Anilinblaubildung beschleunigt.

Dies schließt nicht aus, daß manche dieser photoanalytischen Nachweise in rein chemischer Nachahmung in manchen Fällen besser anwendbar sind. So ist es nach meinen Beobachtungen nicht möglich, etwa Nicotinsäureamid nach Art des Pyridins zu einer reaktionsfähigen Substanz mit UV-Strahlung aufzuspalten. Es ist aber bekannt, daß dies mittels der Reaktion von Th. Zincke (mit Dinitrochlorbenzol)[13] und W. König (mit Chlorcyan)[10] möglich ist. Darauf wurden colorimetrische Bestimmungsverfahren für Nicotinsäureamid aufgebaut, ebenso für Pyridin[2]. Für Bestimmungen verlaufen photochemische Reaktionen kaum quantitativ genug, und deshalb wird man rein chemischen Umsetzungen den Vorzug geben müssen. In welch eleganter Weise im besonderen Fall der Pyridinkernspaltung diese, chemisch herbeigeführt, zur Bestimmung von Chlor und Thiocyanat benutzt werden kann, zeigten erst kürzlich E. Asmus und H. Garschagen[1].

Da heute moderne Laboratorien UV-Strahlungsquellen besitzen, sind photoanalytische Nachweise zweifellos gut benutzbar. Auf diesem Gebiete läßt sich noch viel Neues tun.

In vorliegender Arbeit (bereits 1935 beabsichtigt) wird *die Möglichkeit des Nachweises von Barbitursäure und Thiobarbitursäure* untersucht. Auch hier zeigt sich die große Einfachheit und zweifellose Eindeutigkeit photoanalytischer Nachweise. Selbstverständlich ließen sich die Nachweise auch mit dem Na-Salz des enol-Glutaconaldehyds, erhalten durch alkalische Spaltung von 4-Pyridylpyridiniumdichlorid durchführen, wie dies, angeregt durch meine erste diesbezügliche Arbeit[5] F. Feigl[3] für den Fall primärer aromatischer Amine vorschlug, oder, daß man dieses Na-Salz nach der Pyridinspaltungsreaktion von A. Treibs[12] gewönne.

Lösungen von Barbitur- bzw. 2-Thiobarbitursäure oder deren Alkalisalzen liefern, gemeinsam mit Pyridinlösungen auf Filtrierpapier UV-bestrahlt *Flieder-* bzw. *blaugrüne Färbungen.*

Versuchsteil

(mitbearbeitet von Gregor Schuster).

1. *Reagenzien.* Es wurde Pyridin (für chromatographische Zwecke, E. Merck) in etwa 20%iger äthanolischer Lösung verwendet. Die Barbitursäure war ebenfalls von E. Merck (für wissenschaftliche Zwecke), die 2-Thiobarbitursäure war von

Dr. Th. Schuchardt, München, bezogen. Die Natriumsalze von beiden Säuren wurden durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge hergestellt.

2. Das *Tüpfel-Papier* Nr. 598 von Schleicher & Schüll wurde mit der Pyridinlösung getränkt.

3. Die *UV-Bestrahlung* des mit Pyridinlösung getränkten Filterpapiers erfolgte mit der ungefilterten Strahlung der Analysenquarzlampe „Künstliche Höhensonne - Original Hanau". Hierbei lag das Papier auf sauberer Glasplatte. Die Bestrahlungszeit variiert mit der Intensität der UV-Strahlung und der Entfernung des Papiers vom Brenner.

4. Die Lösungen wurden mit selbst hergestellten Tropfpipetten auf Papier gebracht. 1 Tropfen entsprach etwa 0,045 ml Flüssigkeit.

5. *Ausführung.* Mittels Tropfpipetten bringt man auf Tüpfelpapier 1—2 Tropfen Pyridinlösung und 1 Tropfen der Prüflösung auf und UV-bestrahlt sofort in etwa 20 cm Entfernung vom Brenner. Oder man UV-bestrahlt das mit Pyridinlösung getränkte Tüpfelpapier unter den beschriebenen Bedingungen zur Gänze, tüpfelt nach 5—10 min mit der Prüflösung an und setzt die Bestrahlung 5—10 min fort.

Man kann auch das Papier etwa 20 min lang bestrahlen und nach dessen starker Gelbbraunfärbung (Ammoniumsalz des enol-Glutaconaldehyds) mit den Prüflösungen antüpfeln. Die Färbungen treten erst nach 10 min mit maximaler Intensität auf.

Barbitursäure wird durch Fliederfärbung, 2-Thiobarbitursäure durch blaugrüne Färbung angezeigt.

	Barbitursäure:	2-Thiobarbitursäure:
Erf.-Grenze:	29 μg	33 μg
Grenzkonzentration:	1:1550,	1:1360.

Diese Angaben gelten für alle Ausführungsformen, für die freien Säuren und ihre Natriumsalze. Bei höheren Konzentrationen von 2-Thiobarbitursäure beobachtet man Neigung zur Ausbildung eines blaugrünen Ringes, bei geringeren eines diffuser gefärbten Tüpfels.

In Umkehrung können die Reaktionen auch zum *Nachweis von Pyridin* benutzt werden. Hierzu tränkt man das Tüpfelpapier mit 0,5 m wäßriger Barbitursäure- oder 2-Thiobarbitursäurelösung, trocknet, tüpfelt mit der auf Pyridin zu prüfenden wäßrigen oder alkoholischen Lösung und UV-bestrahlt sofort. Die entsprechenden Färbungen der Tüpfel zeigen Pyridin an. Die Empfindlichkeit des Nachweises ist allerdings nicht groß. Es sind 4,5 mg Pyridin bei einer Grenzkonzentration von 1:100 faßbar. Dieses Verfahren kann aber dann gute Dienste leisten, wenn es sich um die Feststellung von Pyridin in Substanzen handelt, die die Base abspalten oder als Verunreinigung enthalten.

Hierzu erhitzt man etwa 3 ml der wäßrigen Lösung oder Aufschwemmung der Substanz, gegebenenfalls nach Zusatz von 1—2 ml starker Natronlauge oder 1—3 Plätzchen NaOH, in einem kleinen Kölbchen und fängt das Destillat in einer Vorlage auf, in der sich 0,5—1,0 ml Äthanol befinden. Eine kurze Wasserdampfdestillation leistet ebenfalls gute Dienste. Die Destillation beendet man, sobald der Alkohol trotz Kühlung mit Leitungswasser warm geworden ist. Mit dieser Lösung tüpfelt man wie oben beschrieben Barbitursäurepapier. Es ist aber auch möglich, mit der Lösung des Destillats Tüpfelpapier zu tränken und zu bestrahlen (etwa 10—15 min lang) und mit einer sauren Lösung eines primären aromatischen Amins in Alkohol anzutüpfeln. Besonders deutlich ist die Reaktion mit Dimethyl-p-phenylendiamin (E. Merck) infolge Rosarotfärbung, die mit verdünnter Lauge nach Gelb, mit verdünnter Säure wieder nach der ursprünglichen Färbung umschlägt.

Zusammenfassung.

Barbitursäure und Thiobarbitursäure reagieren mit dem durch UV-Bestrahlung von Pyridin entstehenden Ammoniumsalz des enol-Glutaconaldehyds unter Bildung eines fliederfarbenen bzw. blaugrünen Polymethinfarbstoffes und lassen sich so nachweisen. Viel weniger empfindlich ist der auf den gleichen Vorgängen beruhende Pyridinnachweis. Einfache Ausführungsvorschriften werden mitgeteilt.

Literatur.

[1] Asmus, E., u. H. Garschagen: Diese Z. **138**, 404, 414 (1953). — [2] Fabre, R., R. Truhaut u. M. Herbert: Ann. pharmac. franç. **8**, 773 (1950). — Kodiček, E., u. K. K. Reddi: Nature (London) **168**, 475 (1951); vgl. diese Z. **136**, 368 (1952); **139**, 81 (1953). — [3] Feigl, F.: Qualitative Analysis by Spot Tests, New York, Amsterdam, London, Brüssel 1947, S. 414, 980ff. — [4] Freytag, H.: Diese Z. **129**, 366 (1949). — [5] Freytag, H.: J. prakt. Chem. [2] **136**, 193 (1933); **138**, 264 (1933); **139**, 44 (1934). — Freytag, H., u. W. Neudert: J. prakt. Chem. **135**, 15 (1932). — Freytag, H., u. F. Hlučka: J. prakt. Chem. **136**, 288 (1933); vgl. diese Z. **95**, 357 (1933); **103**, 368 (1935); **106**, 302 (1936). — Freytag, H., u. A. Müller: Naturwissenschaften **21**, 720 (1933); hier noch ältere Literatur über die Möglichkeiten der Pyridinaufspaltung. Man vergleiche ferner Müller, A., u. M. Dorfman: Mh. Chem. **65**, 11 (1935). — J. Amer. chem. Soc. **56**, 2787 (1934). — [6] Freytag, H.: Diese Z. **103**, 334 (1935). — [7] Freytag, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 32 (1936). — [8] Freytag, H.: Diese Z. **139**, 4, 263 (1953). — [9] Klanfer, K., u. A. Luft: Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 142 (1937); vgl. diese Z. **118**, 143 (1939/40). — [10] König, W.: J. prakt. Chem. [2] **69**, 105 (1904). — [11] Steiger, B.: Petroleum **33**, Nr. 27 (1937). — Mikrochemie **22**, 227 (1937); vgl. diese Z. **118**, 213 (1939/40). — [12] Treibs, A.: Liebigs Ann. Chem. **497**, 297 (1932). — [13] Zincke, Th.: Liebigs Ann. Chem. **330**, 361 (1900); **333**, 340 (1904); vgl. diese Z. **79**, 454 (1930).

Dr. H. Freytag, Fulda, Löherstr. 13.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Über die chromatographische Analyse von Mischungen aus 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure und Salicylsäure.

Von

Angelo Castiglioni und Marisa Vietti.

(Eingegangen am 20. Januar 1954.)

Die analytische Abscheidung der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure (Phenylcinchoninsäure—Atophan—Cinchophen) aus ihren Mischungen mit Salicylsäure hat praktische Bedeutung und war deshalb Gegenstand verschiedener Untersuchungen, vor allem in quantitativer Hinsicht [2,3,4,5,7,8,9].

Wir haben uns vorgenommen, einstweilen in qualitativem Hinblick die Möglichkeit einer Trennung der beiden Komponenten nach verschiedenen Methoden der chromatographischen Analyse zu prüfen. So ist es uns gelungen, die Trennung mit einer Aluminiumoxydsäule auf ansteigendem und absteigendem Wege, mit der Papierchromatographie auf absteigendem Wege und mit der Ringchromatographie nach G. Zimmermann und K. Nehring[10] mit gutem Resultat auszuführen.

Die beiden Säuren wurden in einer 1%igen Äthylalkohollösung unter Hinzufügung von genügend Ammoniumhydroxyd [1 ml Ammoniumhydroxyd (0,880) in 100 ml 95%igem Äthylalkohol] verwendet, um die gesamte 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure in Lösung zu bringen.

Unter den für die Säulenchromatographie untersuchten Entwicklern, und zwar: wasserfreier Butylalkohol — Butylalkohol, Wasser — Butylalkohol, Wasser, Pyridin — Butylalkohol, Ammoniumhydroxyd — Butylalkohol, Wasser, Essigsäure — Butylalkohol, Wasser, Dioxan — Äthylalkohol — Methylalkohol — Benzol — Chloroform — Kohlenstofftetrachlorid — hat sich der mit Wasser gesättigte Butylalkohol am besten bewährt. Derselbe Entwickler ist mit guten Erfolgen zur Papierchromatographie benutzt worden.

Die Bewegung der beiden Säuren auf dem ansaugenden Mittel wurde mit Woodschem Licht beobachtet. Beide Säuren zeigen eine deutliche blaue Fluorescenz auf Aluminiumoxyd, die bei der Salicylsäure einen Stich ins Violette besitzt. Auf Papier zeigt die Salicylsäure eine blaue und die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure eine grünlichgelbe Fluorescenz.

Bei der Säulenanalyse bemerkten wir eine sehr scharfe Trennung bei Anwendung des basischen Aluminiumoxyds der Firma M. Woelm (Eschwege)[6]. Mit saurem Aluminiumoxyd der gleichen Firma erfolgte keine Abscheidung, während mit neutralem Aluminiumoxyd (Woelm) wohl die Trennung vor sich ging, doch waren die beiden Zonen weniger scharf zu unterscheiden, als mit basischem Aluminiumoxyd. Bei der absteigenden Säulenchromatographie war es nicht nötig, zur Aufsaugung durch die Säulen (trocken zubereitet) zu schreiten, da sich die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure leicht eluieren läßt. Die Salicylsäure weist geringe Bewegungsgeschwindigkeiten auf und wird in den ersten Zentimetern der Säule gänzlich vom Aluminiumoxyd festgehalten, während sich die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure mit größerer Geschwindigkeit fortbewegt und leicht in den unteren Teil befördert wird. Bei der aufsteigenden Chromatographie (ebenfalls mit basischem Aluminiumoxyd, Woelm) wird die Salicylsäure im unteren Teil der Säule festgehalten, während die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure nach dem oberen Ende geleitet wird.

Zur Papierchromatographie wurde Whatman-Papier Nr. 1 benutzt. Im Woodschen Licht sind die den beiden Säuren entsprechenden Flecke,

blau bei der Salicylsäure und grünlichgelb bei der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure, scharf abgegrenzt. Auch hier kommt die größere Bewegungsgeschwindigkeit der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure zu, wie dies die R_f-Werte von 0,50 für die Salicylsäure* bzw. 0,70 für die 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure beweisen.

Auch bei der Ringchromatographie nach G. Zimmermann und K. Nehring wurde Whatman-Papier Nr. 1 verwendet; die Trennung der beiden Säuren war eine sehr scharfe. Die erzielten Resultate bestätigen die Beobachtung Zimmermanns[11], daß bei der gleichen Substanz die R_f-Werte längs der kleineren Achse der Ellipse größer sind als längs der größeren Achse entsprechend dem festgestellten Einfluß der Entwicklungsweglänge auf den R_f-Wert. Die aus den einzelnen Ringchromatogrammen berechneten R_f-Werte werden durch verschiedene Faktoren, wie die Temperatur und vor allem die Entwicklungsgeschwindigkeit des Prozesses beeinflußt. So bewegen sie sich bei der Salicylsäure zwischen 0,48 und 0,61 und bei der 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäure zwischen 0,62 und 0,75.

Es sind weitere Untersuchungen im Gange, um diese Trennungsmethoden auf die Bestimmung der beiden Säuren in ihren Mischungen auszudehnen.

Literatur.

[1] Brown, F., u. L. P. Hall: Nature (London) **166**, 66 (1950). — [2] Castiglioni, A.: Ann. Chim. applicata **25**, 240 (1935); vgl. diese Z. **109**, 134 (1937). — [3] Castiglioni, A.: Ann. Chim. applicata **38**, 332 (1948). — [4] Cohen, A. I.: J. Assoc. off. agric. Chemists **21**, 554 (1938), durch C. A. **1939**, 1098. — [5] Emery, W. O.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **17**, 18 (1928), durch C. A. **1928**, 2810. — [6] Hesse, G., I. Daniel u. G. Wohleben: Angew. Chem. **64**, 103 (1952). — [7] Morel, A.: Ann. pharmac. franç. **3**, 137 (1945). — [8] Schulek, E., u. G. Vastagh: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **70**, 533 (1929); vgl. diese Z. **79**, 479 (1930). — [9] Schulek, E., u. B. Kerényi: Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője **8**, 220 (1932); vgl. diese Z. **88**, 401 (1932). — [10] Zimmermann, G., u. K. Nehring: Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952). — [11] Zimmermann, G.: Diese Z. **138**, 321 (1953).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

* F. Brown und L. P. Hall[1] haben, vom Natriumsalz der Salicylsäure ausgehend, bei Entwicklung mit Butylalkohol und Ammoniumhydroxyd denselben R_f-Wert erhalten.

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin.

Über die Piperazinbestimmung.

VIII. Mitteilung[1].

Von

ANGELO CASTIGLIONI und MARISA VIETTI.

(Eingegangen am 20. Januar 1954.)

Zur Fortsetzung der vorangegangenen Untersuchungen hinsichtlich der Möglichkeit einer quantitativen Fällung des Piperazins aus seinen wäßrigen Lösungen haben wir den Niederschlag geprüft, den man erhält, wenn man zu einer mit Essigsäure angesäuerten wäßrigen Lösung von Piperazin einen Überschuß an wäßriger Lösung von Ammoniummolybdat hinzufügt. Der Niederschlag, der sich fein verteilt abscheidet, ballt sich in der Hitze zusammen und kann dann leicht auf dem Filter gesammelt werden. Er entspricht der Formel:

$$3\ C_4H_{10}N_2 \cdot 10\ MoO_3 \cdot 8\ H_2O,$$

wie sich dies aus den Analysenresultaten ergibt:

für $3\ C_4H_{10}N_2 \cdot 10\ MoO_3 \cdot 8\ H_2O$: berechnet: N_2 4,56% MoO_3 78,15%
gefunden: N_2 4,54% MoO_3 78,20%.

Bei Verwendung eines Überschusses an Ammoniummolybdat erfolgt quantitative Fällung des Piperazins, wie dies nachstehende Daten beweisen:

Piperazin	
Gegeben: mg	Gefunden: mg
15,3	15,2
15,6	15,6
17,7	17,9
19,2	19,3
29,5	29,4

Arbeitsvorschrift. Man versetzt etwa 5 ml der wäßrigen Piperazinlösung mit 5 ml Eisessig und 10 ml einer 5%igen wäßrigen Ammoniummolybdatlösung. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad und 8stündigem Abstehenlassen sammelt man den Niederschlag, trocknet bei 100° C und wägt. Man beachte, daß das Verhältnis zwischen dem Gewicht des Niederschlages und der darin enthaltenen Piperazinmenge 7,13:1 beträgt. Dieses günstige Verhältnis gestattet eine gute Verwendung des Verfahrens zur Piperazinbestimmung.

Literatur.

[1] I. bis VII. Mitteilung: Diese Z. **117**, 25 (1939); **119**, 118 (1940); **121**, 347 (1941); **123**, 405 (1942); **133**, 193 (1951); **135**, 413 (1952); **138**, 186 (1953).

Prof. A. CASTIGLIONI, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien).

Aus dem Institut für Mikrochemie der Technischen Hochschule Graz.

Methoden zur spektrochemischen Spurenanalyse.

IV. Zur spektrochemischen Spurenanalyse von Reinstaluminium.

Von
F. A. Pohl.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 22. Januar 1954.)

Ein Überblick über die Entwicklung der Metallurgie zeigt ein ständiges Anwachsen der Zahl der technisch genutzten Metalle und Halbmetalle. Daneben zeichnet sich das Bestreben ab, diese Stoffe für bestimmte technische Zwecke in höchster Reinheit herzustellen. Bei dieser Reinstdarstellung bedarf es unter anderem empfindlicher analytischer Methoden, die die quantitative Erfassung der noch vorhandenen Spuren von Verunreinigungen in den Metallen mit befriedigender Genauigkeit ermöglichen.

Unter den einschlägigen analytischen Methoden nimmt die quantitative Spektralanalyse auf Grund ihrer Empfindlichkeit und anderer Vorteile eine wichtige Stellung ein. Für die Untersuchung extrem reiner Stoffe ist aber auch die hohe Empfindlichkeit der Spektralanalyse nicht mehr ausreichend. Vielmehr ist die Anreicherung der Spuren vor ihrer spektralanalytischen Bestimmung erforderlich.

Die zu einer Trennung der Spuren vom Grundelement angewendeten Verfahren sind mit besonderer Sorgfalt auszuwählen, da sie die möglichst einfache und verlustlose Isolierung von Mikrogrammengen und weniger an Spuren aus Grammengen des Grundelementes ermöglichen sollen. Die bei den Trennungsoperationen mit Reagenzien eingeschleppten Verunreinigungen sollen im Verhältnis zu den zu bestimmenden Spuren möglichst gering sein, da nennenswerte Blindwerte die Empfindlichkeit der Bestimmung wesentlich herabsetzen. Man wird daher die Verwendung von Reagenzien vermeiden, die schwer zu reinigen sind, und den Grundsatz der analytischen Chemie, keinen unnötigen Überschuß an Reagens anzuwenden, besonders sorgfältig beachten. Sehr günstig wirkt sich hier die große Reinheit organischer Reagenzien aus.

Unter den anzuwendenden Trennungsarten sind alle jene auszuschließen, bei denen durch Oberflächeneffekte einer Phase Verluste an Spuren auftreten können. Es erscheinen daher neben einigen besonderen die

folgenden Trennungsarten für die Spurenanreicherung geeignet und allgemein anwendbar:

Fällung der Spuren mit organischen Reagenzien und Spurenfängern,
Extraktion des Grundelementes (anorganische Extraktion),
Extraktion der Spuren (anorganische u. metallorganische Extraktion),
Verflüchtigung des Grundelementes,
Verflüchtigung von Spuren.

In bestimmten Fällen ist es vorteilhaft, die genannten Verfahren zu kombinieren.

Die auf diese Weise angereicherten Spuren werden mit Bezugselementen versehen in ein kleines Volumen konzentriert, auf Elektroden aufgebracht und spektralanalytisch bestimmt.

Derartige Verfahren zur spektrochemischen Spurenanalyse von Reinst-Metallen und -Halbmetallen sollen in den folgenden Mitteilungen beschrieben werden.

Die Anreicherung der Verunreinigungen im Reinstaluminium.

Bei den in der Literatur veröffentlichten Methoden zur Untersuchung von Reinstaluminium wird die Anreicherung einer Reihe von Spuren vorwiegend durch Fällung mit Natriumsulfid oder Elektrolyse vorgenommen. Seith[11] bestimmt Cd, Ni, Pb und Sn spektralanalytisch nach deren Abscheidung an einer unedleren Elektrode. Die auf diese Weise an der Oberfläche der Elektrode angereicherten Spuren werden mit einer Gegenelektrode aus reinem Metall im Bogen angeregt. Semerano und Capitanio[12] bestimmen Cu, Pb, Zn, Ni, Fe und Cd polarographisch, nachdem die Metalle durch Sulfidfällung angereichert wurden. Auf gleiche Weise erfolgt die Anreicherung bei colorimetrischen oder photometrischen Einzelbestimmungsmethoden[2, 9].

Die polarographischen und photometrischen Methoden erfordern in der Regel Ausgangswerte von 2—20 g Aluminium, wenn Gehalte bis etwa 0,0001% hinunter ermittelt werden sollen.

Wir bemühten uns, eine Methode auszuarbeiten, die bei einer kleinen Ausgangsmenge möglichst alle Elemente erfaßt, die als Verunreinigungen im Reinstaluminium auftreten können.

Um das Verfahren für Serienuntersuchungen geeignet zu gestalten, wurde Wert auf rasche Durchführbarkeit der Anreicherungs- und Bestimmungsoperationen gelegt.

Als mögliche Verunreinigungen werden neben Si, Fe, Ti, Cu und Zn die folgenden Elemente angeführt[9]: Pb, Sn, Cr, V, Ga, Mn, Ni, Co, Ca, Mg und Na, ferner Cd, Sb und Metalloide. Mit Ausnahme von Si, Na und den Metalloiden bilden alle angeführten Elemente schwerlösliche Sulfide oder Hydroxyde. Ferner bilden sie mit mehreren organischen Reagenzien Innerkomplexverbindungen, die schwerlöslich und meist

chloroformextrahierbar sind. Besonders vorteilhaft sind die Reagenzien, welche ^-SH als komplexaktive Gruppe enthalten, da diese Reagenzien mit Aluminium keine unlöslichen oder extrahierbaren Komplexe bilden.

Es besteht demnach die Möglichkeit, die Spuren sowohl durch Extraktion als auch durch Fällung anzureichern, und zwar im letzten Fall zweckmäßig unter Zusatz einer geeigneten Spurenfängersubstanz.

Wir entschieden uns für diese Arbeitsweise, da sie rasch durchführbar ist und die Möglichkeit zur Erfassung von Ca, Mg und Ti bietet. Es ist allerdings nicht möglich, sämtliche oben angeführten Elemente in einem einzigen Arbeitsgang zu bestimmen. Es wurden daher zwei Verfahren entwickelt, die sich ergänzen:

I. Sulfidfällung im alkalischen Medium;

II. Fällung mit organischen Reagenzien in saurer Lösung.

Da bei der Sulfidfällung die Verwendung von Natriumsulfid wegen der Einschleppungsgefahr nicht ratsam erschien und Einleiten von Schwefelwasserstoffgas verschiedene Nachteile mit sich bringt, wendeten wir Thioacetamid[1, 3] an, was sich als sehr vorteilhaft erwies. Thioacetamid ist leicht zu reinigen und bequem in seiner Anwendung. Die Sulfide fallen nicht kolloidal und sind leicht filtrierbar. Zur Fällung im sauren Medium zeigten Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat (Tab. 1) und Thionalid (Tab. 2) die besten Ergebnisse. Die Fällung erfolgt bei p_H 4, wo noch keine Hydroxydfällung von Aluminium auftritt. Bei höherem p_H-Wert

Tabelle 1. *Fällung mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat in essigsaurer Lösung.*

H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fa	Ra	Ac	Th	Pa	U											

Tabelle 2. *Fällung mit Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid (Thionalid) in essigsaurer Lösung.*

H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fa	Ra	Ac	Th	Pa	U											

müßte man Tartrat bzw. Citrat als Komplexbildner zusetzen, was zweifellos weniger günstig ist.

Als Spurenfänger kommt nur ein Element in Betracht, welches die erforderlichen Fällungseigenschaften besitzt und vor allem bei der Spektralanalyse keine Störungen etwa durch Koinzidenzen oder ungünstige Effekte bei der Anregung verursacht.

Am zweckmäßigsten erschien die Verwendung eines Elementes, welches nach der Fällung z. B. durch Verflüchtigung wieder entfernt werden könnte, wie etwa Hg oder As. Die Versuche mit diesen Elementen brachten aber aus mehreren Gründen keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Abgesehen davon, daß sie für die Fällung in alkalischer Lösung wegen der Bildung löslicher Komplexe ausscheiden, zeigt z. B. Hg die unangenehme Eigenschaft, von Pyrrolidindithiocarbaminat bedeutend stärker gebunden zu werden als die zu bestimmenden Spurenmetalle. Bei ungenügendem Überschuß an Reagens würden also zwar der Spurenfänger, aber nicht auch die Spuren vollständig erfaßt werden. Nach zahlreichen Versuchen fanden wir im Thallium einen für beide Verfahren geeigneten Spurenfänger, womit gleichzeitig die Möglichkeit gegeben war, für beide Verfahren die gleichen Eichkurven zur Spektralanalyse zu verwenden.

Die nach den beiden Verfahren erfaßten Elemente sind in Tab. 3 angeführt.

Tabelle 3. *Spurenanalyse von Reinstaluminium.*

I. Fällung mit Thioacetamid in alkalischer Lösung	II. Fällung mit Pyrrolidindithiocarbaminat und Thionalid in saurer Lösung
Calcium (als Hydroxyd)	
Cadmium	Cadmium
Kobalt	Kobalt
Chrom (als Hydroxyd)	Chrom (teilweise)
Kupfer	Kupfer
Eisen	Eisen
	Gallium
Magnesium (als Hydroxyd)	
Mangan	Mangan (teilweise)
	Molybdän
Nickel	Nickel
Blei	Blei (teilweise)
	Antimon
	Zinn
Titan (als Hydroxyd)	Titan (teilweise durch Hydrolyse)
	Vanadin
Zink	Zink

Ausführung der Spurenanalyse von Reinstaluminium.

I. Verfahren. Anreicherung mit Thioacetamid. Reagenzien: 25%ige NaOH-Lösung, 0,1%ige Thallium(I)-lösung (Acetat oder Sulfat), 2%ige Thioacetamidlösung, 1%ige Ammoniumnitratlösung, konzentrierte Salpetersäure.

Um eine Verfälschung der Analysenergebnisse durch oberflächliche Verunreinigungen der Probe zu vermeiden, ist es zweckmäßig, zunächst die Gußhaut des Metallstückes zu entfernen (Abdrehen) und hierauf erst durch Abdrehen oder Anbohren die Probe zu nehmen.

1 g dieser Probespäne trägt man nach und nach in einen 250 ml-Quarzkolben mit 15 ml 25%iger heißer Natronlauge ein und verdünnt nach Beendigung der Zersetzung mit 150 ml bidestilliertem Wasser.

Ist hierbei ein unlöslicher Rückstand verblieben, was bei tatsächlichem Vorliegen von Reinstaluminium nicht der Fall ist, so filtriert man die Lösung mit einem Porzellan- oder Platinfilterstäbchen[6] und Saugglocke in einen Quarzbecher oder -kolben und löst den Rückstand mit wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure. Nach Verdampfen der Salpetersäure bringt man die Lösung aus dem zweiten Quarzgefaß unter Nachwaschen quantitativ in den ursprünglichen Quarzkolben zurück.

Nun versetzt man mit 3 ml Thalliumlösung (= 3 mg Tl^+) und 5 ml Thioacetamidlösung, kocht auf und läßt 3 min lang sieden. Hierauf läßt man stehen, bis sich die Lösung abgekühlt hat.

Die Lösung wird nun vom Niederschlag mit Porzellan- oder Platinfilterstäbchen und Saugglocke abfiltriert und dreimal mit 1%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen, wobei man für eine Waschung etwa 3—5 ml Waschflüssigkeit verwendet. Das Filterstäbchen, an dem der Großteil des Niederschlages haftet, steckt man nun in ein Quarzspitzröhrchen mit Schliffstopfen, worin man den Niederschlag mit wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter gelindem Erwärmen löst und das Filterstäbchen hierauf unter Spülen mit bidestilliertem Wasser entfernt. Die Reste des Niederschlages im Quarzkolben löst man in gleicher Weise mit Salpetersäure und bringt sie anteilmäßig ebenfalls in das Quarzspitzröhrchen, welches man gleich unter einen Oberflächenstrahler zur Verdampfung der Lösung gestellt hat. Nach Zusatz eines Bezugselementes und Durchmischung der Lösung erhitzt man von oben bis zur Trockene. Der Trockenrückstand wird dann nach Auftragen auf Elektroden spektralanalytisch untersucht.

In gleicher Weise, lediglich ohne Zusatz der Aluminiumprobe, läuft ein Blindversuch zur Feststellung der Verunreinigungen in den Reagenzien parallel mit.

II. Verfahren. Anreicherung mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat und Thionalid. Reagenzien: konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure, 0,1%ige Thallium(I)-lösung, Ammoniak (2:3), 25%ige Ammoniumacetatpufferlösung (p_H 4), 5%ige Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminatlösung, 5%ige Thionalidlösung in Methylalkohol.

1 g Aluminiumspäne (s. o.) löst man in einem 250 ml-Quarzkolben mit Quarzdeckel unter Erwärmen in insgesamt 10—15 ml konzentrierter Salzsäure, die man in kleinen Anteilen zusetzt. Nach dem vollständigen Lösen engt man im offenen Kolben bis zur Kristallbildung ein und löst hierauf mit 50 ml bidestilliertem Wasser. Nach Zusatz von Methylorangelösung versetzt man mit verdünntem Ammoniak tropfenweise unter Rühren bis Gelborange. Hierbei fällt Aluminiumhydroxyd infolge örtlicher Übersättigung aus. Man fügt nun 3 ml Thalliumlösung, 20 ml Acetatpufferlösung und hierauf bidestilliertes Wasser bis zum Gesamtvolumen von etwa 100 ml hinzu. Hierauf wird bis auf ungefähr 70—80° C erhitzt, wobei sich das zuvor ausgefallene Aluminiumhydroxyd wieder löst.

In die so erwärmte klare Lösung schüttet man unter Rühren in einem Guß 60 ml Carbaminatreagenslösung, anschließend 5 ml Thionalidlösung und läßt dann stehen. Nach 30 min kühlt man im Wasserbad auf etwa 15° C ab, filtriert wie beim Verfahren I und verfährt wie dort beschrieben weiter bis die Spuren als Trockenrückstand im Quarzspitzröhrchen vereinigt sind.

Die Herstellung der Eichkurven und die Spektralanalyse.

Um die Anregungsbedingungen bei der Aufnahme der Eichkurven jenen bei der Analyse anzugleichen, ist die relativ große Menge von Thallium neben den Spuren zu berücksichtigen. Ferner ist zu beachten, daß stets Aluminium vorhanden ist, da es kaum gelingt, Aluminium ganz aus dem Niederschlag auszuwaschen. Wir gehen daher bei der Herstellung der Eichkurven wie folgt vor:

In eine Reihe von Quarzspitzröhrchen bringt man je 0,3 ml einer 1%igen Thallium(I)-lösung (entsprechend 3 ml der Thalliumlösung bei der Spurenanalyse) und mit Hilfe einer Membranbürette[5] je 50 μl einer 0,1%igen Al-Lösung (= 50 μg Al) sowie 20 μl einer 0,001%igen Be-Lösung (= 0,2 μg Be) als Bezugselement. Zu dieser in allen Spitzröhrchen gleichartigen Lösung setzt man nun mit der Membranbürette abgestufte Mengen einer 0,01%igen Lösung des zu bestimmenden Elementes, und zwar von 500 μl (= 50 μg Me) bis 5 μl (= 0,5 μg Me), was bei der Spuren-

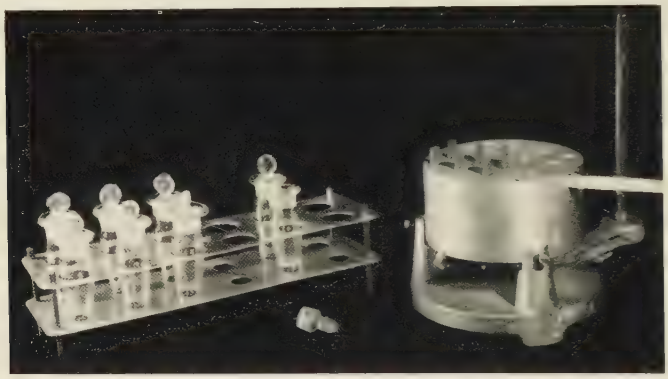


Abb. 1. Quarzspitzröhrchen zur Aufnahme der Spurenkonzentrate und Heizblock zum Erhitzen der Elektroden beim Auftragen der Spurenkonzentrate (Universalheizkörperstativ nach GORBACH[5, 8]).

analyse von 1 g Aluminium Konzentrationen von 0,005—0,00005% an Verunreinigungen entspricht. Diese Lösungen in den Spitzröhrchen werden nach dem Durchmischen wie bei der Durchführung der Analyse mit einem Oberflächenstrahler zur Trockene gebracht und auf Kohle- bzw. Graphitelektroden aufgetragen. Zu diesem Zweck rührt man den Trockenrückstand mit einem Tropfen bidestilliertem Wasser zu einem Brei an und trägt ihn mit Hilfe einer Quarzcapillare (ausgezogenes Quarzröhrchen) auf die in einem Heizblock (Abb. 1) auf etwa 95° C erhitzten Elektroden nach und nach auf. Jedes Elektrodenpaar wird vorher zur Reinheitskontrolle abgefunkt, wobei die Spektren untereinander in der gleichen Reihenfolge aufgenommen werden, wie man die Elektroden paarweise in den Heizblock stellt und anschließend nach Auftragen der Eichsubstanzen wieder abfunkt und aufnimmt. So hat man die Kontrollspektren der Elektrodenpaare und darunter die Eichspektren in der gleichen Reihenfolge und kann im Falle einer Verunreinigung eines Elektrodenpaares mit dem zu eichenden Element das entsprechende Eichspektrum für die Auswertung ausschalten. Selbstverständlich muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß bei den Manipulationen keinerlei Verunreinigungen auf die Elektroden gelangen können.

Zur Analyse des im Verfahren I oder II erhaltenen Trockenrückstandes sowie zur Ermittlung der Blindwerte wird in der gleichen Weise auf die Elektroden aufgetragen, nachdem man die Kontrollspektren aufgenommen hat, und die spektralanalytische Bestimmung durchgeführt.

Als Bezugselement haben wir Beryllium verwendet. Dieses hat sich im FEUSSNER-Funken bei unseren Einrichtungen (Spektrograph für Chemiker von Zeiss) als geeignet erwiesen. Bei Bogenanregung oder Verwendung von Spektrographen mit größerer Dispersion wird man zweckmäßig ein linienreiches Element oder mehrere Bezugselemente verwenden. Als Linienpaare zur photometrischen Auswertung verwenden wir im wesentlichen die bereits früher genannten[7].

Von den im Reinstaluminium enthaltenen Verunreinigungen tritt in der Regel Eisen als ein Hauptbestandteil auf. Es erwies sich wegen des Linienreichtums dieses Elementes in zahlreichen Fällen als vorteilhaft und für den Nachweis geringster Verunreinigungen die Empfindlichkeit steigernd, Eisen im Spurenkonzentrat von den anderen Verunreinigungen mikrochemisch abzutrennen. Diese Trennung läßt sich im Quarzspitzröhrchen durch Chlorid-Rhodanid-Ätherextraktion schnell durchführen, worüber bereits ausführlich berichtet worden ist[8].

Die Reinigung der Reagenzien.

Für die einwandfreie Ausführung der Spurenanalyse ist der Reinheitsgrad der verwendeten Reagenzien von entscheidender Bedeutung, da die Sicherheit und Genauigkeit der Analyse mit steigenden Blindwerten abnimmt.

Beim Verfahren I verwenden wir Merck p.a.-Reagenzien. Die mit bidestilliertem Wasser ohne weitere Reinigung bereitete Natronlauge bewahren wir in einer mit Paraffin ausgegossenen Schlifflasche auf.

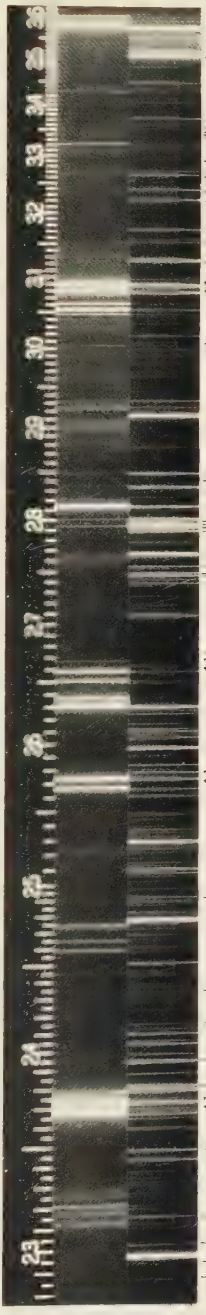


Abb. 2. Spurenanalyse von Reinstaluminium; Reihenfolge der Aufnahmen: Wellenlängenskala, Reinstaluminiumelektroden 99,99% bei Anregung mit dem FEUSSNER-Funken, Spektrum der Spuren der gleichen Probe nach Verfahren I (Aufnahme mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiss).

Der Blindwert für Eisen, Kupfer, Magnesium und Calcium lag in der Regel unter einem Zehntel der in 1 g Reinstaluminium enthaltenen Mengen dieser Elemente.

Salzsäure und Salpetersäure destilliert man zweckmäßig in einer Apparatur aus Quarz.

Der Blindwert beim Verfahren II liegt bei Verwendung von p.a.-Reagenzien des Handels höher. Hier ist es erforderlich, die Salzsäure zu redestillieren. Ammoniak stellt man sich durch Sättigung von bidestilliertem Wasser mit Ammoniakgas her und bewahrt in einer paraffin- oder ceresinausgegossenen Flasche auf. Auch Kunststoffflaschen sind geeignet. Natriumacetat kann durch Chloroformextraktion nach Versetzen mit etwas Natriumdiäthyldithiocarbaminat und anschließendes Umkristallisieren in Quarzbehältern gereinigt werden.

Das Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat stellt man sich selbst aus Pyrrolidin p.a., Schwefelkohlenstoff und Ammoniak her. Eine Vorschrift zur Darstellung des Natriumsalzes geben Gleu und Schwab[4]. Zur Darstellung des Ammoniumsalzes kann die äquivalente Menge Ammoniak verwendet werden. Wir bedienten uns einer von Schöffmann[10] angegebenen Arbeitsvorschrift:

45 ml Pyrrolidin p.a. werden in 100 ml Äthylalkohol gelöst und in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben eingetragen. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler versehen und mit Eis gekühlt. Nach einiger Zeit fügt man in drei Portionen insgesamt 30 ml CS_2 durch den Kühler unter Umschwenken hinzu und hierauf ebenfalls durch den Kühler 75 ml 8 n Ammoniak. Bereits beim Eintragen des Schwefelkohlenstoffs erfolgt eine starke Erwärmung, die durch die Eiskühlung herabgesetzt werden soll. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reagens in weißen Kristallen ab. Man saugt ab und wäscht auf der Nutsche mit Äthylalkohol. Ausbeute 45 g, Schmp. 113—115° C.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Verfahren zur Spurenanalyse von Reinstaluminium beschrieben, bei welchen die zu bestimmenden Spuren durch Fällung mit Spurenfängern von Aluminium getrennt werden. Beim Verfahren I werden mit Thioacetamid in natronalkalischer Lösung Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn als Sulfide Ca, Cr, Mg und Ti als Hydroxyde gefällt. Als Spurenfänger wird Thallium zugesetzt. Verfahren II bedient sich der Fällung von Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Ni, Sb, Sn, V und Zn (sowie Cr, Mn, Pb, Ti teilweise) mit Ammoniumpyrrolidindithiocarbaminat und Thionalid in essigsaurer Lösung, ebenfalls mit Thallium als Spurenfänger. Die Spurenkonzentrate werden mit Bezugselementen versehen, auf Kohle- bzw. Graphitelektroden aufgetrocknet und im Feussner-Funken spektralanalytisch untersucht. Bei einer Ausgangsmenge von 1 g Reinstaluminium können die genannten Elemente ihrer spektralanalytischen Empfindlichkeit entsprechend in Konzentrationen von 0,01—0,00001% bestimmt werden.

Literatur.

[1] Barber, H. H., u. E. Grzeskowiak: Analyt. Chemistry **21**, 192 (1949); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [2] Churchill, H. V.: Rev. del Aluminium **26**, 24, 44 (1949). — [3] Flaschka, H., and H. Jakobljevich: Anal. chim. Acta **4**, 247 (1950); vgl. diese Z. **132**, 281 (1951). — [4] Gleu, K., u. R. Schwab: Angew. Chem. **62**, 320 (1950); vgl. diese Z. **134**, 37 (1951/52). — [5] Gorbach, G., u. Mitarb.: Mikrochemisches Praktikum.

Graz: Selbstverlag 1949. - [6] Hecht, F., u. J. Donau: Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien: Springer 1940. — [7] Pohl, F. A.: Diese Z. **139**, 241 (1953). - [8] Pohl, F. A.: Mikrochim. Acta (im Druck). — [9] Proske, O., u. H. Blumenthal: Schiedsverfahren, S. 27 -39. Berlin: Springer 1949. - [10] Schöffmann, E.: Diss. Univ. Graz 1954. — [11] Seith, W.: Metall **2**, 117 (1948). — [12] Semerano, G., u. V. Capitanio: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 71 (1942).

Priv.-Doz. Dr. Ing. F. A. Pohl, derzeit AEG-Laboratorium Belecke (Möhne).

Aus den chemischen Laboratorien der Andhra-Universität, Waltair, Süd-Indien.

Die analytische Chemie des Thoriums.

Die Verwendung von Sebacinsäure und Natriumnaphthionat zur Trennung von Uran.

Von

M. Nageswara Rao und Bh. S. V. Raghava Rao.

(Eingegangen am 25. Januar 1954.)

Die erhöhte Nachfrage nach Uran hat zur Folge, daß man um seine Auffindung in allen in Frage kommenden Mineralien bemüht ist — darunter im Monazit, — wo eine Trennung von Thorium besonderes analytisches Interesse besitzt. Die klassische Oxalsäuremethode, welche auch in der Arbeit von Dutt[1] benutzt wird, wird sowohl von Ryan, McDonnell und Beamish[4] als auch von Murthy, Rao und Rao[2] als ungeeignet bezeichnet. Die ersten empfehlen Ferron als Reagens. Aus unserem Laboratorium ist über verschiedene organische Reagenzien berichtet worden, von denen o-Chlorbenzoesäure[2] und Zimtsäure[7] erwähnt seien. Die vorliegende Arbeit behandelt die Anwendung der Sebacinsäure und des Natriumsalzes der Naphthionsäure. Die Sebacinsäure wurde bereits von Smith und James[5], das Natriumnaphthionat von Venkataramaniah und Rao[6] für die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden verwendet. Die Fällung des Thoriums durch Sebacinsäure ist bei ziemlich niedrigen p_H-Werten (1,88) vollständig und das Element kann durch doppelte Fällung von einem 70fachen Überschuß an Uran befreit werden. Das Natriumnaphthionat, das sich für die Thorium-Ceriterdentrennung ausgezeichnet eignet, ist für die Thorium-Urantrennung nicht so günstig. Seine Anwendbarkeit ist selbst bei doppelter Fällung auf ein U/Th-Verhältnis von 10 begrenzt.

Versuche.

Standardlösungen für Uran und Thorium wurden nach den bereits früher[3] beschriebenen Methoden hergestellt:

10 ml Thoriumsalzlösung enthielten 0,0686 g ThO_2; 10 ml Uranylsalzlösung enthielten 0,2417 g U_3O_8.

Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung von Thorium.

Außer einer Bemerkung von Smith und James[5], daß Thorium quantitativ mit Sebacinsäure aus neutraler oder schwach saurer Lösung gefällt werden könne, ist über den Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung nichts Näheres bekannt. Das gleiche gilt für das andere Reagens. Beide Reagenzien fällen Uran bei höheren p_H-Werten. Hieraus folgt, daß eine Trennung nur durch sorgfältige p_H-Kontrolle möglich sein wird. Als Vorbedingung für die Trennung wurde zunächst die Fällung des Thoriums durch die beiden Reagenzien näher untersucht. Der p_H-Wert der Endlösung wurde mit Glaselektrode und gesätt. Kalomelelektrode als Vergleichselektrode unter Verwendung eines „Cambridge bench type"-p_H-Meters gemessen. Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Einfluß des p_H-Wertes auf die Fällung des Thoriums.* (Angewendet 0,0686 g ThO_2.)

Nr.	p_H-Wert	g ThO_2 durch Sebacinsäure gefällt	Unterschied mg	g ThO_2 durch Naphthionsäure gefällt	Unterschied mg
1	4,6	0,0686	0	0,0687	+0,1
2	4,0	—	—	0,0689	+0,3
3	3,6	0,0686	0	0,0686	0
4	3,5	—	—	0,0683	—0,3
5	3,2	0,0687	+0,1	0,0600	—8,3
6	2,12	0,0686	0	—	
7	1,88	0,0687	+0,1	—	
8	1,74	0,0686	0	—	
9	1,48	0,0666	—2,0	—	
10	1,34	0,0630	—5,0	—	

Hieraus ist ersichtlich, daß die Fällung des Thoriums durch Sebacinsäure bei p_H-Werten von 1,74 und höher vollständig ist, während bei Verwendung von Natriumnaphthionat p_H-Werte niedriger als 3,6 nicht erwünscht sind.

Die folgenden Trennungen wurden deshalb bei p_H-Werten von 1,84 bis 1,92 im Falle Sebacinsäure und von 3,55 bis 3,65 mit Natriumnaphthionat ausgeführt. Die schwachsaure Lösung wurde mit dem Reagens in der Kälte gemischt und der p_H-Wert durch Zugabe von verdünntem Ammoniak auf den gewünschten Wert gebracht. Die Lösung wurde dann gekocht, der Niederschlag absitzen gelassen und filtriert. Die Waschflüssigkeit enthielt kleine Mengen des Reagenses und wurde auf den p_H-Wert der Fällung gebracht. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen zu ThO_2 verglüht und gewogen. Die Resultate der Trennung des Thoriums von Uran sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Daß die Abtrennung des Urans in den vorstehenden Versuchen nicht ganz vollständig war, wird außer durch das Übergewicht auch durch die

gelbe Farbe des Thoriumdioxydes angezeigt. Die Fehler sind aber nicht bedeutend, so daß man erwarten kann, die verbliebenen Spuren an Uran durch eine zweite Fällung zu entfernen.

Tabelle 2. *Trennung des Thoriums von Uran (einfache Fällung).*
(Angewendet 0,0686 g ThO_2.)

Versuchs-Nr.	g U_3O_8	mg Mehrgewicht des ThO_2-Niederschlages, gefällt mit	
		Sebacinsäure	Natrium-naphthionat
1	0,0605	—	+0,1
2	0,1209	—	+0,1
3	0,2418	+0,1	+0,6*
4	0,3627	—	
5	0,4836	+0,1*	

* Der Rückstand ist gelb gefärbt.

Doppelte Fällung.

Der Niederschlag wurde nach einigem Auswaschen in heißer, 1:5 verdünnter Salpetersäure gelöst, die man mehrmals durch das Filter laufen ließ. Das Filterpapier wurde dann sorgfältig mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser neutralisierte man teilweise mit Ammoniak und fällte das Thorium — wie oben beschrieben — wieder aus. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt. Bei dieser Trennung wurden zwei verschiedene Thoriumnitratstandardlösungen benutzt.

Tabelle 3. *Trennung des Thoriums von Uran (doppelte Fällung).*
(Angewendete Mengen ThO_2: bei der Fällung mit Natriumnaphthionat 0,0686 g, bei der Fällung mit Sebacinsäure 0,0110 g.)

Versuchs-Nr.	g U_3O_8	mg Mehrgewicht des ThO_2-Niederschlages, nach Fällung mit	
		Sebacinsäure	Natrium-naphthionat
1	0,2418	0	+0,1
2	0,4836	+0,1	+0,1
3	0,7254	0	+0,1*
4	0,9672	+0,1*	+6,6*
5	1,2090	+3,3*	

* Der Rückstand ist gelb gefärbt.

Aus dieser Tabelle folgt, daß durch Fällung mit Sebacinsäure 11 mg ThO_2 von einem 70fachen Überschuß an Uran getrennt werden können, daß aber andererseits das Natriumnaphthionat nicht so wirksam ist.

Literatur.

[1] Dutt, N. K.: J. Indian chem. Soc. **22**, 75 (1945). — [2] Murthy, T. K. S., B. R. L. Rao u. Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 610 (1950); vgl. diese Z. **135**, 426 (1952). — [3] Murthy, T. K. S., u. B. R. L. Rao: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 422 (1951). — [4] Ryan, D. E., W. J. McDonnel u. F. E. Beamish: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 416 (1947). — [5] Smith, T. O., u. C. James: J. Amer. chem. Soc. **34**, 281 (1912). — [6] Venkataramaniah, M., u. Bh. S. V. Raghava Rao: Analyst (London) **75**, 553 (1950); vgl. diese Z. **134**, 147 (1951/52). — [7] Venkateswarlu, Ch., A. Purushottam u. Bh. S. V. Raghava Rao: Diese Z. **133**, 251 (1951).

Prof. Bh. S. V. Raghava Rao, Andhra University, J. V. D. College of Science & Technology, Waltair, Süd-Indien.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung. Laucherthal.

Eine neue photometrische Palladium-Bestimmung mit Dimethylglyoxim.

Von

Walter Nielsch.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. Februar 1954.)

Die bisher vorgeschlagenen colorimetrischen oder photometrischen Palladium-Bestimmungsverfahren, z. B. als Nitrat oder Sulfat[3], Jodid[5], o-Phenanthrolin[4], p-Nitrosophenylamin-Verbindungen[2] sind wenig befriedigend, da diese Bestimmungsmethoden gegen Begleitelemente, die störend reagieren können, relativ empfindlich sind. Bessere Möglichkeiten ergeben sich durch die gleichzeitige Abtrennungs- und Bestimmungsmöglichkeit des Palladiums in saurer Lösung mit Dimethylglyoxim. Da nun Palladiumdimethylglyoxim in organischen Lösungsmitteln, die nicht mit Wasser mischbar sind, z. B. in Chloroform, löslich ist, kann diese Verbindung aus der wäßrigen Phase durch Ausschütteln leicht in ein geeignetes organisches Lösungsmittel übergeführt werden. Da in der Literatur über diese Möglichkeit keine Angaben zu finden waren, aus denen die optischen Eigenschaften der Chloroformlösungen des Palladiumdimethylglyoxims ersichtlich sind, wurde geprüft, ob diese Palladiumdimethylglyoxim-Chloroformlösungen einer photometrischen Auswertung zugänglich gemacht werden können. Diese Untersuchung erschien insofern aussichtsreich, da es auf ähnlichem Wege schon möglich war, mit besonderen Vorteilen, das Nickel photometrisch zu bestimmen[1].

B. Versuchsteil.

Verwendete Geräte. Zur Durchführung der filterphotometrischen Messungen fand das Gerät Elko II der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, Verwendung, das mit einem Quecksilberbrenner und UV-Kondensor II ausgerüstet war. Die mitgeteilten Durchlässigkeitskurven wurden mit einem Spektralphotometer M4Q der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, aufgenommen.

Reagenzien. Saure Palladiumchloridlösung mit 12,1 μg Palladium je Milliliter, aus reinem Palladium hergestellt. 0,5%ige Dimethylglyoximmethylalkohollösung, Chloroform DAB 6, Natriumsulfat, entwässert und gepulvert.

Arbeitsweise. 121,0 mg Palladiummetall wurden mit Königswasser gelöst und durch Abrauchen mit konz. Salzsäure die Salpetersäure entfernt. Diese Lösung wurde in einen Meßkolben übergeführt und auf 1000 ml aufgefüllt. Soweit erforderlich, wurden von dieser Stammlösung geeignete weitere Verdünnungen hergestellt.

Die für die Einzelversuche benötigten Teilmengen der Palladium-Stammlösung oder ihrer Verdünnung wurden mit einer geeichten Titrierbürette abgemessen, jeweils in einen 100 ml fassenden zylindrischen Schütteltrichter übergeführt und mit 2 ml einer 0,5%igen Dimethylglyoximlösung in Methylalkohol versetzt. Es fällt sofort das bekannte gelbe Palladiumdimethylglyoxim aus. Bei sehr geringen Mengen Palladium ist ein deutlicher Niederschlag nicht erkennbar, doch ist die wäßrige Lösung stets bei Anwesenheit auch geringer Mengen Palladium nach Zugabe des Dimethylglyoxims sofort deutlich gelb gefärbt. Nach Zugabe des Dimethylglyoxims wurde stets 15 sec intensiv geschüttelt, um eine vollständige Ausfällung der Palladiumverbindung sicherzustellen. Die so angefärbte, wäßrige saure Lösung wurde jeweils 3mal mit genau 10,00 ml Chloroform aus einer Titrierbürette versetzt, jeweils 1 min umgeschüttelt und die Chloroformanteile derselben Bestimmung wurden jeweils in dasselbe 50 ml-Erlenmeyer-Schliffkölbchen abgelassen, in dem sich bereits 2 g entwässertes und gepulvertes Natriumsulfat befanden. Außerdem wurde in gleicher Weise, aber ohne Zusatz von Palladiumsalzlösungen, eine Blindbestimmung durchgeführt.

C. Durchlässigkeitskurven für Dimethylglyoxim und Palladiumdimethylglyoxim in Chloroform und Auswahl des Filters für Elko II.

Es wurden die Durchlässigkeitskurven von 2 Palladiumdimethylglyoxim-Chloroformlösungen aufgenommen, die mit dem Filter S 38 E in den 1,00 cm-Küvetten Extinktionen von 0,574 und 0,253 im Elko II zeigten. Weiterhin wurde unter den Analysenreaktionsbedingungen eine Dimethylglyoximlösung in Chloroform (Blindbestimmung) hergestellt und gegen reines Chloroform gemessen.

Wie man aus den Abbildungen dieser Durchlässigkeitskurven (s. S. 32) entnehmen kann, besitzen die Palladiumdimethylglyoxim-Chloroformlösungen ihr Absorptionsmaximum im Gebiet von etwa 230—280 mμ. Abgesehen von den sonstigen Schwierigkeiten würde aber die Benutzung eines Gerätes, das in diesem Gebiet von 230—280 mμ Extinktionsmessungen gestattet, weitere Störungen mit sich bringen, da sowohl bei der Blindbestimmung, als auch bei der Palladiumbestimmungslösung in Chloroform das überschüssige Dimethylglyoxim sorgfältig entfernt werden müßte. Außerdem ist auch noch nicht sicher, ob im Hauptmaximum der Durchlässigkeitskurve das Beersche Gesetz erfüllt ist. Da

das Dimethylglyoxim in diesem Gebiet eine recht beachtliche Eigenabsorption besitzt, wurde die Auswertemöglichkeit in ihm nicht näher untersucht. Von den weiteren Kurventeilen der Palladiumdimethylglyoxim-Chloroformlösung scheint auf Grund der vorliegenden Durchlässigkeitskurven das Gebiet von 360—380 mμ zur photometrischen Auswertung mit dem Elko II am geeignetsten, obwohl auch hier noch kleine Richtungsänderungen in diesem relativ flachen Kurvenabschnitt vorhanden sind. Zur Isolierung der monochromatischen Lichtstrahlung

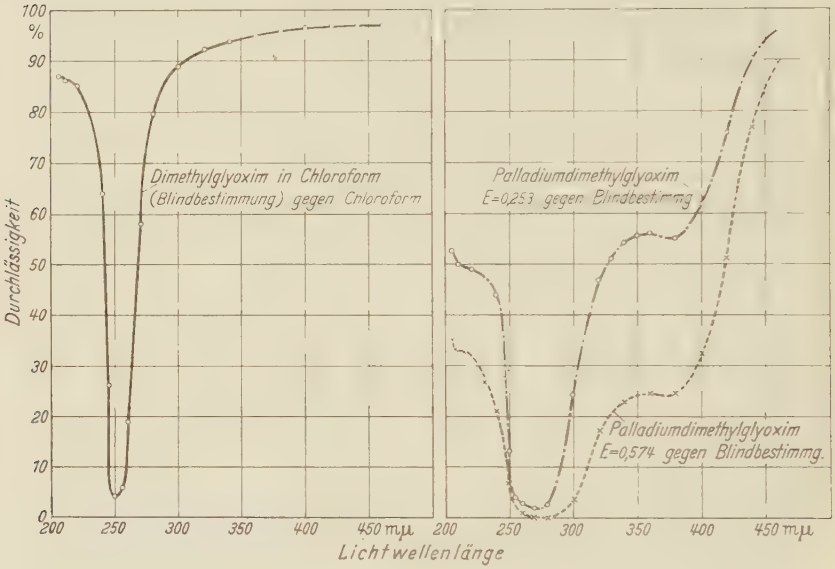


Abb. 1. *a* Durchlässigkeitskurve von Dimethylglyoximlösung in Chloroform: *b* Durchlässigkeitskurven von Palladiumdimethylglyoximlösungen in Chloroform.

der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ fand der Quecksilberbrenner als Beleuchtungsquelle in Verbindung mit dem UV-Kondensor II und Filter S 38 E Verwendung. Es konnte so gehofft werden, mit Rücksicht auf den relativ engen Bezirk des zur Messung geeignet erscheinenden Durchlässigkeitsbereiches der Meßlösungen in befriedigender Weise auswertbare Meßergebnisse zu erhalten.

D. Orientierende Ausschüttelversuche und Prüfung über die Erfüllung des Lambert-Beer*schen Gesetzes.*

Zur Orientierung wurden drei Lösungen mit 120, 180 und 240 μg Palladium, unter den im Abschnitt „Arbeitsweise" schon bekannten Bedingungen ausgeschüttelt und die Extinktionen dieser Lösungen bestimmt. Hierzu wurden jeweils am Elko II die Durchlässigkeitswerte

abgelesen und in Extinktion umgerechnet. Außerdem wurden die Lösungen in Küvetten verschiedener Schichtdicken gemessen, um etwaige Abweichungen vom LAMBERTschen Gesetz festzustellen und sonstige ergänzende Beobachtungen zum Verfahren durchzuführen.

Das Ergebnis dieser unterrichtenden Messungen ist in Abb. 2 dargestellt. Man ersieht daraus, daß nach diesem Ausschüttelverfahren und der gewählten optischen Meßbedingung im Filterphotometer grundsätzlich gearbeitet werden kann.

Weiterhin fiel auf, daß praktisch bei der ersten Ausschüttelung schon das gesamte Palladiumdimethylglyoxim sich in der Chloroformphase befand.

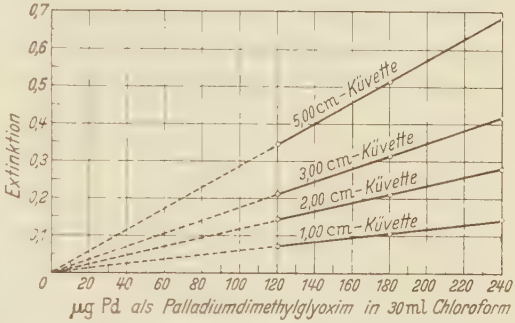


Abb. 2. Prüfung des LAMBERTschen Gesetzes mit Palladiumdimethylglyoximlösungen in Chloroform bei jeweils gleicher Konzentration durch Extinktionsmessungen verschiedener Schichtdicken.

E. Aufstellung der Eichkurve.

Man hielt sich genau an die S. 31 beschriebene Arbeitsweise, lediglich mit der Ausnahme, daß bei der Zugabe des Chloroforms immer ein einmaliger Anteil von 30,00 ml in den Schüttelzylinder gegeben und 1 min ausgeschüttelt wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 1 enthalten.

Tabelle 1. *Elko II, Hg-Lampe, UV-Kondensor II, 1,000 cm-Küvette*.*

µg Palladium als Chlorid gelöst	Konz. der Palladiumlösung (µg Pd) je ml Lösung	Extinktion (Modul)	Errechnete Extinktion (Modul) je µg Pd	Extinktionsmodul je µg Pd je ml Chloroform
181,5	11	0,1120	0,617	0,0206
363,0	21	0,2211	0,609	0,0203
605,0	40	0,3522	0,582	0,0194
847,0	50	0,4944	0,584	0,0194
1089,0	54	0,6304	0,579	0,0193
1331,0	63	0,7642	0,574	0,0191

* Es fanden Spezialküvetten der Firma Carl Zeiss Verwendung, die sich mit einem eingeschliffenen Stopfen so dicht verschließen ließen, daß keine Verdampfungsverluste an Chloroform eintreten konnten.

Die vorstehenden, erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die Konzentration des Palladiums in der wäßrigen Lösung zur sicheren Ausfällung und Ausschüttelung in weiten Grenzen schwanken darf, nämlich mindestens in

den Grenzen 10—65 μg Palladium/ml. Weiterhin ist ersichtlich, daß unter der gewählten Meßbedingung der Extinktionsmodul je μg Palladium mit steigender Palladiumkonzentration fällt. Dies hängt damit zusammen, daß im Durchlässigkeitsbereich der Palladiumdimethylglyoxim-Chloroformlösungen auch noch eine Konzentrationsabhängigkeit bestehen dürfte, da ja das Absorptionsmaximum einen wendepunktartigen Verlauf besitzt und andererseits sich noch die Strahlung des Quecksilberkontinuums geringfügig auswirken dürfte. Die auf Grund der Eichkurve (Abb. 3) vorliegenden Messungen zeigen, daß die Krümmung sehr gering ist und die Kurve fast als Gerade angesehen werden kann.

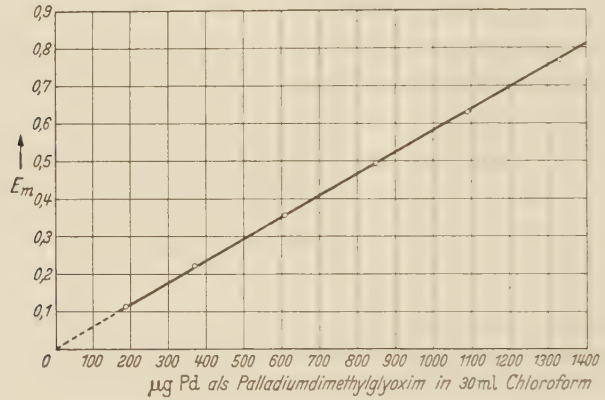


Abb. 3. Eichkurve für die Palladiumbestimmung durch einmalige Ausschüttelung mit Chloroform als Palladiumdimethylglyoxim.

Es ist also auf diese Art möglich, Palladium auf photometrischem Wege zu bestimmen. Wenn man höchste Genauigkeit zu erhalten wünscht, empfiehlt es sich, mit einer Eichkurve zu arbeiten.

F. Störungen und technische Anwendung.

Die Störmöglichkeiten wurden nicht weiter untersucht. Die Dimethylglyoximverbindungen von Gold und Platin bilden sich unter den für Palladium gewählten Reaktionsbedingungen nicht, wie durch qualitative Versuche sichergestellt wurde. Außerdem sind die Dimethylglyoximverbindungen von Platin und Gold nicht in Chloroform löslich, so daß das beschriebene Bestimmungsverfahren für Palladium sicher vorteilhaft bei der Analyse von edelmetallhaltigen Materialien angewendet werden kann. Ein besonderer Vorteil dürfte auch sein, daß nur sehr geringe Materialmengen für die Analyse benötigt werden. Es ist vorgesehen, die Bestimmungsmöglichkeiten für technische Aufgabenstellungen in besonderen Untersuchungen noch nachzuprüfen.

Zusammenfassung.

Palladiumdimethylglyoxim ist zum Unterschied von den entsprechenden Verbindungen des Goldes und Platins in Chloroform löslich und kann somit aus der wäßrigen sauren Phase mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Das Palladium wurde in wäßrigen Lösungen, die Konzentrationen von 11—63 μg Palladium/ml aufwiesen mit methylalkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt und anschließend mit Chloroform extrahiert. Es genügt eine einmalige Extraktion mit einer Schüttelzeit von 60 sec. Die so erhaltene Palladiumdimethylglyoxim-Chloroformlösung kann einer photometrischen Messung beim Absorptionsnebenmaximum der Durchlässigkeitskurve im Bereich der Quecksilberliniengruppe bei 366 mμ unterworfen werden. Es wurde mit Hilfe des Elko II in Verbindung mit einem Quecksilberbrenner, des Filters S 38 E und des UV-Kondensors II in dichtschließenden Spezialküvetten gezeigt, daß photometrische Bestimmungen mindestens für Palladiummengen von 120 bis 1330 μg Pd entsprechend einer Konzentration von 4—43 μg Palladium je ml Chloroform möglich sind und daß das Lambertsche Gesetz erfüllt ist. Der Grund für kleine Abweichungen von dem Gesetz wird diskutiert. Die Wahl der photometrischen Meßbedingungen erfolgte auf Grund der aufgenommenen Durchlässigkeitskurven für Palladiumdimethylglyoxim- und Dimethylglyoxim-Chloroformlösungen. Da bei dem beschriebenen Bestimmungsverfahren 30 ml Chloroform zur Anwendung kommen, darf man erwarten, daß bei einer Reduzierung der Chloroformmenge auf 4 ml noch 16—160 μg Palladium sicher und genau bestimmt werden können.

Der Verfasser dankt Herrn Kurt Diener für die Hilfe und das Interesse bei der Versuchsausführung, ferner der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung für die Erlaubnis, die Ergebnisse bekanntgeben zu dürfen.

Literatur.

[1] Nielsch, W.: Diese Z. **140**, 267 (1953). — [2] Overholser, L. G., and J. H. Yoe: J. Amer. chem. Soc. **63**, 3224 (1941). — [3] Robinson, F. C.: Bull. Amer. Mining Met. **1926**, Nr. 260. — [4] Ryan, D. E., and P. Fainer: Canad. J. Res. Sect. B. **27**, 67 (1949). — [5] Zvyagintzew, O. E.: Ann. Inst. Platine **1**, 364—366 (1926).

Dr. Walter Nielsch, Laucherthal/Hohenzollern.

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie in der Pharmazeutischen Fakultät der Universität Zagreb (Kroatien, Jugoslavien).

Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs in wäßrigen Lösungen.

Von

A. Gertner und H. Iveković.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 30. Januar 1954.)

Über die Gesamtmenge organischer Substanz in wäßrigen Lösungen können wir Aufschluß durch Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs oder Stickstoffs erhalten. Zur Zeit bestehen wohl genaue und rasche Bestimmungsmethoden für Stickstoff; mit der quantitativen Kohlenstoffbestimmung jedoch steht es wesentlich schlechter, obwohl zahlreiche Autoren eine ganze Reihe von Methoden vorgeschlagen haben[2, 3, 5, 11, 15, 17–22, 24].

Keine von diesen wird aber im Untersuchungslaboratorium routinemäßig angewandt. Der Grund hierfür liegt bei einigen darin, daß sie langwieriges Abdampfen von Proben erfordern, bei anderen wieder ist es, nach Love und Thatcher[14], die unvollständige Oxydation organischer Substanz, die den Wert der Verfahren herabsetzt.

Wir versuchten daher, eine Methode auszuarbeiten, die rasch ausführbar ist und den organischen Kohlenstoff quantitativ erfaßt. Es ist bekannt, daß sich organische Substanzen in schwefelsaurer Lösung durch Peroxydisulfate oxydieren lassen. Dabei ist aber in vielen Fällen nur eine unvollständige Oxydation zu erzielen[5, 19]. Um die Oxydationswirkung von $K_2S_2O_8$ zu verstärken, haben wir den Proben $AgNO_3$ zugefügt, wobei wir Erfahrungen von Autoren verwendeten, welche den katalytischen Einfluß von Ag^+-Ionen auf den Zerfall von Peroxydisulfaten studierten[1, 4, 7, 8, 10, 12, 13, 25]. Die Wirkung der Silber-Ionen besteht darin, daß sie zunächst zu höheren Oxydationsstufen oxydiert werden, welche dann die organische Substanz unter Rückbildung von Ag^+ oxydieren. King[10], Yost[25] und Carman[4] schreiben die katalytische Wirkung des Silbers dem Entstehen von Ag^{+++}-Ionen zu. Während des Oxydationsverlaufes entsteht ein braungefärbtes Zwischenprodukt, das nach Austin[1] Ag_2O_2, nach Higson[7] $Ag_2O_2 \cdot Ag_3O_4$, nach Jirsa[8] $Ag_2SO_4 \cdot Ag_2O_2$ sein soll. Limanovski[13] sieht das braungefärbte Zwischenprodukt als Mischung von zwei- und dreiwertigen Silber-Ionen an.

Die Zerfallsgeschwindigkeit von Peroxydisulfat wird auch durch Schwefelsäure beeinflußt, und zwar wächst die Zerfallsgeschwindigkeit mit der Schwefelsäurekonzentration linear an, bis diese etwa 5% erreicht. Weiterer Konzentrationszuwachs von H_2SO_4 hat nicht mehr die gleiche Wirkung; nach Ulrich[23] und Palme[16] zerfällt dann nämlich das Peroxydisulfat überwiegend in Ozon und Persulfat.

Im Folgenden soll über unsere Versuche zur Oxydation der organischen Substanz in wäßrigen Lösungen, in Trink- und in Abwasser mit $K_2S_2O_8$ und $AgNO_3$ als Katalysator in schwefelsaurer Lösung berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Apparatur. Die Reaktion wird in dem 1 Liter fassenden Dreihalsschliffkolben *A* (Abb. 1) durchgeführt. Der mittlere Hals wird mit einem Rückflußkühler (*B*) verbunden; ein Seitenhals (*a*) dient zum Einleiten von Gas zwecks Verdrängung von CO_2, der zweite (*b*) zum Einfüllen von Lösung oder zur Aufnahme des Tropftrichters *C*, durch den die Reagenzien zugegeben werden. Die Verbindung mit der Gaszuleitung durch den Kautschukschlauch *c* ermöglicht es, den Gasdruck in

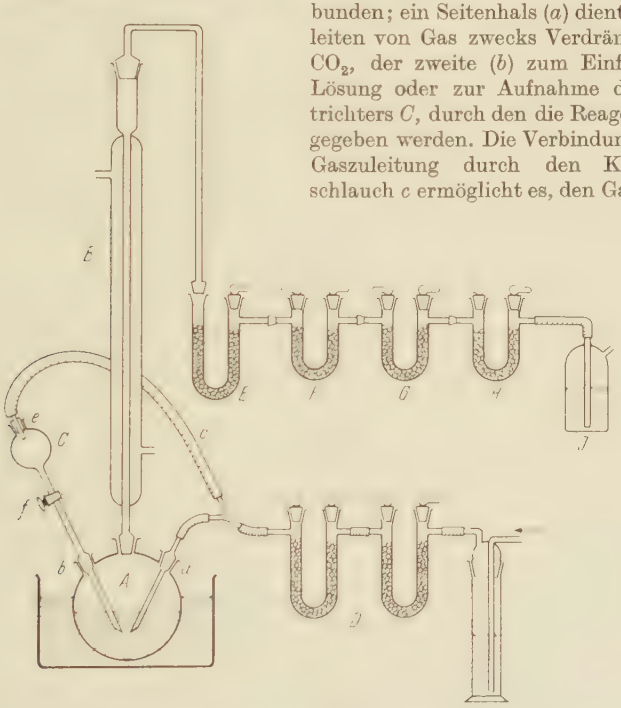


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs.

Kolben und Tropftrichter auszugleichen und die Reagenzien im vollständig geschlossenen System zuzugeben. Die Verdrängung von Kohlendioxyd wird durch Luft, Sauerstoff oder Stickstoff aus einer Bombe bewirkt. Diese Gase müssen vorher durch das Aggregat *D* von CO_2 befreit werden.

Das Gaseinleitungsrohr reicht bis zum Boden des Reaktionskolbens, welcher in ein Wasserbad eintaucht. Das Gas wird dann, zusammen mit dem bei der Oxydation entwickelten CO_2 durch den Kühler abgeführt; es passiert hiernach 4 U-Rohre,

von denen das erste und größte (*E*) mit Bimsstein und konz. Schwefelsäure, das zweite (*F*) mit Calciumchlorid und die beiden letzten (*G*) und (*H*) mit Natronasbest und Calciumchlorid gefüllt sind. An das Ende der Apparatur wird ein kleiner Blasenzähler (*I*) angeschlossen. Die ganze Apparatur muß wegen der Ozonentwicklung mit Schliffverbindungen versehen werden.

Durchführung der Bestimmung. Durch den Seitenhals (*b*) gibt man die zu untersuchende Lösung (Wasser, Abwasser u. ä.) in den Reaktionskolben, verdünnt mit destilliertem Wasser auf 200 ml und säuert mit 1 ml Schwefelsäure (1:3) an. Hierauf wird der Tropftrichter (*C*) aufgesetzt und zum Verdrängen des aus freier Kohlensäure und Carbonaten stammenden Kohlendioxyds etwa 10 min lang ein kräftiger Gasstrom durch den Apparat geleitet. Nach erfolgter Verdrängung werden die U-Rohre angeschlossen; die beiden U-Rohre (*G*) und (*H*) werden vorher gewogen. Nun lüftet man den Stopfen (*e*) am Tropftrichter kurz und füllt rasch nacheinander 10 ml 10%ige $AgNO_3$-Lösung, 50 ml verdünnte Schwefelsäure (1:3) und 100 ml 10%ige $K_2S_2O_8$-Lösung ein. Der Stopfen wird aufgesetzt und der Inhalt des Tropftrichters durch Öffnen des Hahnes (*f*) auf einmal in den Reaktionskolben einfließen gelassen. Alsdann wird die Mischung auf 80° C erhitzt, worauf sich die Lösung braun färbt. Die Braunfärbung fängt nach etwa 10 min an zu schwinden; zu diesem Zeitpunkt werden weitere 100 ml der 10%igen $K_2S_2O_8$-Lösung in den Tropftrichter gegeben und der Reaktionsmischung zugetropft. Dies soll so reguliert werden, daß währenddessen (etwa 5 min) die Braunfärbung erhalten bleibt.

Nach einigen Minuten verschwindet die Braunfärbung und die Oxydation kann als beendet angesehen werden. Nun wird das Wasserbad zum Sieden erhitzt und durch einen lebhaften Gasstrom (4—5 Blasen je Sekunde) werden die gasförmigen Reaktionsprodukte verdrängt. Durch Wägung der U-Rohre (*G*) und (*H*) wird dann der organische Kohlenstoff als CO_2 bestimmt.

Der zweite Zusatz von $K_2S_2O_8$ ist erforderlich, weil die Verbindung bei 80° C selbst sehr rasch zerfällt und deshalb die erste Zugabe nicht genügen würde, um alle organische Substanz zu oxydieren. Wenn nötig kann man die Zugabe von $K_2S_2O_8$ noch ein drittes Mal wiederholen. Dies kommt besonders bei Abwässern in Betracht, in welchen die organische Substanz in Form von Kolloidteilchen dispergiert ist.

Diskussion.

Zunächst führten wir eine Reihe von Versuchen durch, bei denen einige definierte organische Verbindungen in wäßriger Lösung oxydiert wurden. Als solche Verbindungen wurden verwendet: Oxalsäure, Dextrose, Hexal, Acetanilid, Hippursäure, Harnstoff, Harnsäure und Cystin. Ihre Konzentrationen wurden in den Grenzen 20—400 mg je Liter variiert. Die hierbei gewonnenen Mengen CO_2 zeigen an, daß die Oxydation dieser Verbindungen vollständig war (Tab. 1).

Ferner versuchten wir, die organische Substanz in Abwässern zu oxydieren. Um Vergleichsresultate zu gewinnen, wurde zugleich eine Parallelprobe mit Chromsäure in konz. Schwefelsäure nach White und Holben[24] oxydiert. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß diese Methode nach Bach[3] häufig zu niedrige Resultate liefert, da bei Verdampfen der Probe flüchtige organische Stoffe verloren gehen. In Tab. 2 sind einige Resultate zusammengestellt.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, gelang es, die organische Substanz mit einem Durchschnittswert von 100% zu oxydieren. Die Resultate der

Chromsäureoxydation wurden dabei als 100%ig angenommen. Obwohl die relativen Abweichungen manchmal einige Prozente erreichen, so sind doch die absoluten Fehler sehr gering (etwa 1 mg CO_2).

Tabelle 1.

Nr.	Substanz	Einwaage mg/200 ml	mg CO_2		Abweichung abs. (mg)	Oxydationseffekt %
			berechnet	gefunden		
1	Oxalsäure . .	50,0	35,0	35,4	+0,4	101,1
2	Oxalsäure . .	143,2	100,0	100,8	+0,8	100,8
3	Harnstoff . .	89,7	65,7	66,6	+0,9	101,3
4	Harnstoff . .	89,7	65,7	66,0	+0,3	100,4
5	Harnstoff . .	5,2	3,8	4,0	+0,2	105,2
6	Harnstoff . .	22,5	16,5	16,5	—	100,0
7	Hippursäure .	10,6	23,4	22,5	—0,9	96,1
8	Hippursäure .	10,6	23,4	22,9	—0,5	97,9
9	Cystin	6,8	7,5	7,8	+0,3	104,0
10	Cystin	6,8	7,5	7,8	+0,3	104,0
11	Dextrose . . .	22,8	30,3	29,3	—1,0	96,7
12	Hexal	75,6	142,5	144,2	+1,7	101,2
13	Acetanilid . .	60,8	158,3	157,0	—1,3	98,9
14	Harnsäure . .	5,6	7,3	7,8	+0,5	106,8
15	Harnsäure . .	10,0	13,0	12,8	—0,2	98,5

Tabelle 2.

Nr.	Probe	In 200 ml enthaltene Menge	mg CO_2		Unterschied abs. (mg)	Oxydationseffekt %
			$CrO_3 + H_2SO_4$-Verfahren	$K_2S_2O_8$-Verfahren		
1	Kanalwasser .	—	41,8	41,1	—0,7	98,3
2	Kanalwasser .	—	36,0	36,4	+0,4	101,1
3	Kanalwasser .	—	24,4	23,3	—1,1	95,5
4	Kanalwasser .	—	27,2	27,4	+0,2	100,7
5	Agar-Agar . .	~50 mg	103,5	104,0	+0,5	100,5
6	Agar-Agar . .	~30 mg	63,5	64,2	+0,7	101,1
7	Harn	0,2 ml	9,3	9,5	+0,2	102,1
8	Harn	0,6 ml	30,2	29,4	—0,8	97,3
9	Gelatine . . .	~20 mg	30,8	31,9	+1,1	103,5
10	Gelatine . . .	~20 mg	31,1	31,6	+0,5	101,6
11	Gelatine . . .	~20 mg	31,1	31,3	+0,2	100,6

Die hier beschriebene Methode hat den Vorteil, daß sie genauere Resultate ergibt und dabei für die Ausführung eine kürzere Zeit erfordert als die anderen aus der Literatur bekannten Methoden. Da sich jedes Abdampfen von Proben erübrigt, beträgt die Bestimmungsdauer nach der neuen Methode etwa 30—40 min.

Das Verfahren kann in der organischen Analyse sowie bei der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Trink- und Abwasser, in Wein, Bier, Obstgetränken u. ä. Anwendung finden.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode für die quantitative Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs in wäßrigen Lösungen, Trink- und Abwasser beschrieben. Die Methode beruht auf der Oxydation der organischen Substanz mittels Kaliumperoxydisulfat und Silber-Ionen als Katalysator. Das entstandene Kohlendioxyd wird absorbiert und gewogen.

Literatur.

[1] Austin, P.: J. chem. Soc. (London) **99**, 262 (1911). — [2] Bach, H.: Diese Z. **85**, 161 (1931). — [3] Bach, H.: Diese Z. **91**, 259 (1933). — [4] Carman, P. C.: Trans. Faraday Soc. **30**, 566 (1934). — [5] Franz, A., u. H. Lutze: Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 768 (1924); vgl. diese Z. **76**, 295 (1929). — [6] Green, L., u. O. Masson: J. chem. Soc. (London) **97**, 2083 (1910). — [7] Higson, G. I.: J. chem. Soc. (London) **119**, 2048 (1921). — [8] Jirsa, F.: Angew. Chem. **3**, 4 (1947). — [9] Kailan, A., u. I. Olbricht: Mh. Chem. (Wien) **47**, 449 (1926). — [10] King, C. V.: J. Amer. chem. Soc. **49**, 2689 (1927). — [11] König, J.: Handb. f. Lebensmittelchem. **8** (II), 56 (1940). — [12] Lewi, M. G.: Gazz. chim. ital. **38**, II, 583 (1908). — [13] Limanowski, W.: Roczniki Chem. (Warschau) **18**, 228 (1938). — [14] Love, S. K., u. L. L. Thatcher: J. Amer. chem. Soc. **73**, 3589 (1951). — [15] Ostrovskaja, R.: Laborat. Prakt. (Lab. prax.) (russ.) 1939; durch C. A. **35**, 7079 (1941). — [16] Palme, H.: Z. anorg. allg. Chem. **112**, 97 (1920). — [17] Pirogova, M. V.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR. **75**, 841 (1950). — [18] Popowsky, N.: Arch. Hyg. Bakteriol. **65**, 1 (1908). — [19] Rischbieth, P.: Z. physik. Chem. **43**, 132 (1930). — [20] Sauer, E., u. G. Rak: diese Z. **114**, 1 (1938). — [21] Skopintsev, A. B.: Ž. anal. Chim. **4**, 192 (1949). — [22] Skopintsev, A. B., u. L. A. Mihajlovskaja: Gidrochim. Materialy (Hydrochem. Mat.) (russ.) **14**, 108 (1948). — [23] Ulrich, F.: J. prakt. Chem. **153**, 91 (1939). — [24] White, I. W., u. F. I. Holben: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 85 (1925); vgl. diese Z. **76**, 296 (1929). — [25] Yost, M., u. W. H. Claussen: J. Amer. chem. Soc. **53**, 3349 (1931).

Prof. Dr. H. Iveković, Zagreb I, Kukovićeva 1 (Jugoslavien).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Säulenchromatographie. *Die chromatographische Analyse anorganischer wäßriger Lösungen an Aluminiumoxyd* hängt in ausgeprägter Weise von der Art der Darstellung, dem Reinheitsgrad und der Vorbehandlung des Aluminiumoxyds ab, wie H. Specker und H. Hartkamp[1] hervorgehoben haben. Dabei soll die Adsorption anorganischer Kationen dem Einbau von Wasserstoff-Ionen des Wassers in die Oberfläche und der sekundär damit verknüpften Ausbildung einer an der Aluminiumoxydoberfläche festhaftenden Hydroxyl-Ionenschicht proportional sein, da über die Reaktion des Aluminiumhydroxyds mit Alkalifluorid gezeigt werden kann, daß die gebildete Alkalimenge der adsorbierten Menge von beispielsweise Kupfer(II)-Ionen völlig parallel geht und als Maß der reagierenden Oberfläche dienen kann. Wird Aluminiumoxyd 4 Std bei verschiedenen Temperaturen getempert, so durchläuft

[1] Naturwissenschaften **40**, 271 (1953). Anorg.-chem. Inst., Univ. Münster.

die Adsorptionsfähigkeit dieser Präparate ein ziemlich breites Maximum zwischen 400° und 800° C entsprechend 0,3—0,4 mVal Cu^{++} je Gramm Aluminiumoxyd (entsprechend 3—4 mVal OH^- je Gramm).

B. S. Srikantan und C. N. Venkatachallum[1] weisen darauf hin, daß die *quantitative Analyse anorganischer Substanzen* aus der Länge der chromatographisch entwickelten Zone, wie sie früher[2] beschrieben wurde, bei der Bestimmung von z. B. *Kupfer in Messing und Bronze* nur bei strenger Einhaltung des p_H-Wertes gelingt, d. h. nur dann, wenn mit gepufferten Lösungen chromatographiert wird. Geschieht dies nicht, dann ist, konstante Säulenform vorausgesetzt, die Länge der Zone dem Gehalt der zu analysierenden Lösung (die stets in gleicher Menge aufgebracht wird) nicht mehr linear proportional. K. Cruse.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Kobaltspuren in pflanzlichem Material benutzt E. Jensen[3] das Verfahren von J. A. Dean[4], das auf der selektiven Adsorption des Kobaltkomplexes mit Nitroso-R-salz an einer kleinen *Säule von aktivem Aluminiumoxyd* mit nachfolgender Colorimetrierung der eluierten Lösung beruht. Das Füllrohr der Säule besteht aus 3 aneinander geschmolzenen Teilen: einem oberen Rohrteil von etwa 200 mm Länge und 25 mm innerem Durchmesser, einem mittleren von etwa 30 × 10 mm und einem unteren Capillarstück von 170 × 2 mm. Das Mittel- und das capillare Endstück werden zur äußeren Beheizung durch ein entsprechendes Vertikalrohr eines kleinen, mit Temperaturregelung versehenen Wasserbades geführt. Der Mittelteil der Säule wird auf einer Schicht Glaswolle mit einer etwa 15 mm hohen Schicht Aluminiumoxyd beschickt. Zur Aktivierung läßt man 1 n Perchlorsäure bis zum Erscheinen deutlich saurer Reaktion hindurchlaufen und wäscht dann wiederholt mit Wasser nach. Die Regenerierung erfolgt wie bei Dean[4] angegeben. — *Arbeitsweise.* Man läßt 10 g trockene, gepulverte Pflanzenteile über Nacht mit 75 ml konz. Salpetersäure kalt stehen und engt die Flüssigkeit dann auf 15 ml ein. Wenn die Glaswand oberhalb des Flüssigkeitsspiegels keine organischen Restpartikel mehr erkennen läßt, fügt man 20 ml konz. Perchlorsäure hinzu, engt vorsichtig auf 5 ml ein, verdünnt mit 75 ml Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt mit 5 ml 10%iger Bariumchloridlösung. Man filtriert Bariumsulfat — Kieselsäure durch ein dichtes Filter, wäscht 3—4mal mit heißem Wasser und versetzt das Filtrat mit 1 ml 1%iger Lösung von Nitroso-R-Salz und 30 ml 4 m Ammoniumacetatlösung. Hierauf erhitzt man die nicht mehr als 180 ml betragende Flüssigkeit zum Sieden, fügt 15 ml konz. Perchlorsäure hinzu, kühlt auf Raumtemperatur ab und läßt durch die, wie oben beschrieben, vorbereitete Säule fließen. Darauf wird das Wasserbad bis oberhalb des Al_2O_3-Spiegels mit 80° C heißem Wasser beschickt und es werden 3 Anteile von je 10 ml auf 80° C vorerhitzter n Salpetersäure durch die Säule gegeben. Bei Anwesenheit von Kobalt färbt sich die Deckschicht der Säulenfüllung rot (bei den hier gegebenen μg-Mengen nicht mehr als 3—4 mm). Man entfernt nun das Wasser aus dem Heizbad, gibt 3mal 5 ml n Schwefelsäure durch die Säule, läßt das Eluat unmittelbar durch ein kleines Filter in ein 25 ml-Meßkölbchen tropfen, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion mit Ilford-Filter 601. — Um gut reproduzierbare Werte zu erhalten, ist die Temperatur während des Hindurchlaufens der Salpetersäure sorgfältig einzuhalten. Zu kalte HNO_3 löst die zu entfernenden Begleitmetalle nicht vollständig,

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 167—168 (1953). Stanley Medical College, Madras-I.

[2] Srikantan, B. S., u. C. N. Venkatachallum: J. Indian chem. Soc. **28**, 415 (1949).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 561—566 (1952). Rjukan Salpeterfabriker, Rjukan (Norwegen).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1096 (1951); vgl. diese Z. **136**, 361 (1952).

siedende Säure verschiebt die rote Kobaltzone zu weit nach unten. Die Lösung von reinem Nitroso-R-Salz ist goldgelb, bei weniger reinen, eisenhaltigen Präparaten oft dunkelgrün. Auch solche können aber ohne Reinigung verwendet werden. Je 1 mg Cu, Fe, Zn, Ni, Mn, Mg und P (auch sämtlich gemeinsam anwesend) sind auf die Bestimmung von 5 μg Co ohne störenden Einfluß. Künstlich zu Pflanzenmaterial hinzugefügte Kobaltmengen von 1—3 μg konnten in 6 Bestimmungen auf $\pm 4\%$ wiedergefunden werden. Die Genauigkeit beträgt also etwa ± 4 mg Kobalt je Tonne getrockneten Pflanzenmaterials. R. Klockmann.

Eine chromatographische Methode zur Bestimmung kleiner Phosphatmengen haben M. A. Rangarajan, C. N. Venkatachallam und B. S. Srikantan[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2] vorgeschlagen. Man trocknet *Aluminiumoxyd* 4 Std bei 170° C, füllt die Glasröhre (3,4 mm Weite) mit einer Pufferlösung vom p_H 5,4 (50 ml Kaliumhydrogenphthalat + 5,5 ml 0,2 n NaOH-Lösung auf 200 ml auffüllen) und gibt nunmehr das Al_2O_3 in die Säule, die man in Flaschen mit Pufferlösung gefüllt über Nacht aufbewahrt. Man gibt die Phosphatlösung auf die Säule und entwickelt mit „Nitroammoniummolybdatlösung“[2], von der man je nach der Phosphatmenge 0,2—0,5 ml verwendet. Aus der Länge der so entstandenen gelben Zone kann dann der Phosphatgehalt der Probe (z. B. *Knochenasche*) ermittelt werden. Bei dieser Arbeitsweise gilt folgende Beziehung zwischen Phosphat-(P_2O_5)-konzentration und Länge der chromatographischen Zone: $(c_1/c_2)^{1,023} = h_2/h_1$. K. Brodersen.

Die chromatographische Analyse durch Elution mit kontinuierlich veränderter Zusammensetzung des Eluiermittels ist Gegenstand von Versuchen, die R. J. P. Williams[3] z. B. mit *Polysacchariden* an *mit Stearinsäure vorbehandelter Kohle „Darco G 60“* und mit Wasser-Äthanol als Eluiermittel ausgeführt hat. Das Verfahren ist auch für Aminosäuren geeignet, z. B. gelingt so auch die *Trennung von Leucin und Methionin*. Zur Trennung niederer Fettsäuren muß die Konzentration des Alkohols aber auf 70% ansteigen, wenn die Trennung gelingen soll, was bei Aminosäuren nur bis zu einem Alkoholgehalt von 15% notwendig ist. Die Elution von Leucin als Modellsubstanz ist sehr gut reproduzierbar, da eine 10fache Veränderung der Beladung der Säule weder eine Verbreiterung noch eine Verschiebung des Elutionsmaximums verursacht, selbst dann nicht, wenn die Säulenlänge verzehnfacht wird. Nur eine Variation des Konzentrationsgradienten ändert Lage und Breite des Maximums, was damit in Zusammenhang zu bringen ist, daß die Chromatographie mit sich ändernder Zusammensetzung des Eluiermittels eine Mittelstellung zwischen reiner Elutions-[4] und reiner Verdrängungsanalyse[5] einnimmt und dann besonders zu empfehlen ist, wenn es sich um die Trennung von Substanzen handelt, die weder eine lineare noch eine Langmuirsche, sondern eine Freundlichsche Adsorptionsisotherme aufweisen.

Eine *Mischung von Peptiden* der Molekulargewichte zwischen 2000 und 4000, mit Wasser auf eine mit 400 mg Cetylalkohol je Gramm Kohle präparierte Säule von einem Volumen von 2000 π mm^3 aufgebracht und mit einem bis zu 50% ansteigenden Gemisch aus Propylalkohol und Wasser eluiert, liefert Fraktionen, deren Stickstoffgehalt eigentlich nur ein Elutionsmaximum zeigt. Die papierelektrophoretische Untersuchung der Fraktionen spricht jedoch für eine charakteristische Trennung in Gruppen verschiedener Peptide.

---

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 281—282 (1953). Stanley Med. Coll., Madras (Indien).

[2] J. Indian. chem. Soc. **26**, 415 (1949).

[3] Analyst (London) **77**, 905—914 (1952). Inorgan. Chemistry Lab., Oxford.

[4] Vgl. Moore, S., und W. H. Stein: J. biol. Chemistry **192**, 663 (1951); vgl. diese Z. **136**, 371 (1952).

[5] Vgl. Glueckauf, E.: Proc. Roy. Soc. A. **186**, 35 (1946).

Eine durch Adsorptionseffekte überlagerte fraktionierte Extraktion[1] stellt die *Trennung von Nylon-Polymeren an Celit* und Elution mit Wasser und bis zu 100% steigender Konzentration an Ameisensäure dar. Hier werden höhere Polymere zuletzt, also mit reiner Ameisensäure, extrahiert, ein Befund, der im Gegensatz zu dem von S. Claessen[2] an Polymethacrylaten steht und aus der Konkurrenz zwischen Adsorption und Löslichkeit herrührt.

Wird die Temperatur der Trennsäule erhöht, so tritt eine deutlich verbesserte Einstellung des Desorptionsgleichgewichts ein, die Elutionsspitzen werden ausgeprägter und die Elution findet leichter, d. h. innerhalb weniger Fraktionen statt. Zum Beispiel wurde an einem aus Ameisensäure mit Wasser auf Glaswolle niedergeschlagenen Gemisch von 2 Nylonpolymeren der Molekulargewichte 350000 und 150000 bei Trennung an Celit von 100° C festgestellt, daß anfänglich, also bei kleinem Ameisensäuregehalt, kleine Mengen einer sehr niedrigmolekularen Nylonfraktion eluiert wurden. Dann folgten erst die Fraktionen, aus denen das Gemisch ursprünglich zusammengesetzt war, wobei auch hierbei deutlich ein offenbar hydrolytischer Abbau erkennbar war. In gleicher Weise lassen sich Fraktionierungen von Polystyrolpolymeren an Cellulose mit steigender Toluolkonzentration in Methanol ausführen.

Es wird darüber hinaus auf die Verwendung von Säulen mit Temperaturgradienten hingewiesen, die mit einem Mantel (neben der elektrischen Beheizung) umgeben sind, in dem durch geregelten Wasserdurchfluß ein erwünschtes Temperaturgefälle hergestellt wird, derart, daß die obere Zone stets die heißere ist. Das Verfahren wird mit einer fraktionierten Kristallisation verglichen und ist, mit der Elution bei kontinuierlich geänderter Zusammensetzung des Eluiermittels kombiniert, besonders *zur Trennung auch größerer Mengen von Erdalkalinitraten* geeignet. Je 2 g Ca-, Sr- und Ba-Nitrat werden bei Elution mit 50%igem Alkohol, dem stetig Alkohol mit 20% Benzol zugefügt wird, mit einer Genauigkeit von 2% getrennt.

K. Cruse.

Streichreagenzien für die Säulenchromatographie, die zur Sichtbarmachung farbloser Zonen geeignet sind, werden von A. L. Le Rosen, R. T. Moravek und J. K. Carlton[3] bekanntgegeben. Die mit den folgenden Reagenzien nachweisbaren Verbindungen waren in Benzol gelöst und auf einer *Säule aus Kieselsäure* adsorbiert. Beim Aufstreichen der Reagenzien auf die Säule treten die nachstehend beschriebenen Färbungen auf:

1. 2 Tropfen einer etwa 2 m $AuCl_3$-Lösung werden mit einer Lösung von 0,5 g KJ in 25 ml Wasser gemischt. *Amine und Alkylsulfide*: schwarzbraun auf rosa Untergrund. — 2. 90 g Cer(IV)-ammoniumnitrat werden in 225 ml warmer 2 n Salpetersäure gelöst. *Phenole und aromatische Amine*: braunschwarz auf gelbem Untergrund. Substituierte Phenole reagieren kaum oder nicht. — 3. Die Säule wird zuerst mit einer Lösung von 3 mg o-Safranin in 25 ml Wasser und dann mit einer 0,1 m KBr-Lösung, die 4—5 Tropfen Brom enthält (in welchem Volumen? Der Ref.) bestrichen. Bei Anwesenheit von *Di- und Triarylaminen, ungesättigten Verbindungen und Sulfonen* wird die rote Farbe des Safranins, die nach der Brombehandlung verschwunden war, schnell regeneriert. — 4. 1%ige Vanillinlösung in konz. Schwefelsäure. *Nichtsubstituierte Phenole*: rosa bis rot auf farblosem Untergrund. — 5. m Bi-$(NO_3)_3$-Lösung wird mit m KJ-Lösung versetzt, bis der entstandene Niederschlag gerade gelöst wird. *Aliphatische Amine*: rötlichorange auf gelborangefarbigem Unter-

[1] Desreux, V.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **68**, 789 (1949).

[2] Arkiv för Kemi **26**, Nr. 24 (1949).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1335—1336 (1952). Louisiana State Univ., Baton Rouge, La. (USA).

grund. *Aromatische Amine* reagieren schwächer. — 6. Die Säule wird zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Ammoniumvanadat (200—300 mg/l) und dann mit einer 2,5%igen Lösung von 8-Oxychinolin in 6%iger Essigsäure bestrichen. *Alkohole mit 4 oder mehr C-Atomen*: orangebraun auf mattgrünem Untergrund. — 7. Gesättigte Lösung von Chloranil in Dioxan. *Aliphatische Amine*: grün auf orangefarbigem Untergrund. Aromatische Amine geben schwache grüne bis schwarze Färbungen. — 8. 0,5 g NH_4Cl und 0,5 g Zinkstaub werden in 10 ml 50%igem Äthanol zum Sieden erhitzt. Die warme Suspension wird auf die Säule gestrichen. *Nitroverbindungen*: nach einiger Zeit gelbe Zonen. — 9. 1,5 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 1 g Weinsäure werden in 50 ml Wasser gelöst. Vor Gebrauch wird 1 ml dieser Lösung tropfenweise mit m NH_3-Lösung versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich gerade auflöst, dann setzt man 1 ml 50%ige KOH-Lösung hinzu. *Nitroverbindungen*: rot auf grünlichem Untergrund. — 10. 1,6 g $Hg(CN)_2$ werden in einer Mischung von 25 ml Wasser mit einer Lösung von 0,8 g Jod und 1,6 g KJ in 25 ml H_2O gelöst. *Organische Säuren*: rot auf weißem Untergrund. — 11. 0,2 ml Formaldehyd (37%ig) in 10 ml konz. H_2SO_4. Von den *aromatischen Kohlenwasserstoffen* geben jene mit nichtkondensierten Ringen rote, die kondensierten Ringsysteme grüne oder blaugrüne Färbungen. *Aromatische Äther, Thiophen* und einige andere Verbindungen (z. B. *Phenol, 2-Naphthol, Benzylalkohol, Chlorbenzol*) reagieren ebenfalls. Als Lösungsmittel zur Chromatographie ist Heptan zu verwenden, da Benzol Störungen verursacht. — 12. 1,25 g PbO werden zu einer Lösung von 7,5 g NaOH in 40 ml Wasser gegeben. *Mercaptane, Thiophenol* und H_2S geben gelbe Zonen, die sich schwarz färben, wenn auf die Plumbitlösung eine gesättigte Lösung von Schwefel in einem nichtpolaren Lösungsmittel (n-Heptan, Benzol) aufgetragen wird. — 13. 7,5 ml $SbCl_5$ in 20 ml CCl_4. *Aromatische Kohlenwasserstoffe* geben gelbe, grüne und blaue Färbungen. Auch einige andere Verbindungen geben positive Reaktion.

Zur Bestimmung von Raffinose in Rohzucker haben D. Gross und N. Albon[1] ein verteilungschromatographisches Verfahren entwickelt. Die Abtrennung der Raffinose von der Saccharose erfolgt an einer *Säule* (7,5 × 30 cm) *aus aschefreiem Cellulosepulver* (Whatman, für chromatographische Zwecke) mit dem Lösungsmittel Isopropanol-Wasser-n-Butanol (7:2:1). Dabei werden bis zu 20 g Rohzucker verwendet, die in 400 ml des Lösungsmittels aufgelöst und auf die Säule gegeben werden. Man eluiert mit einer Geschwindigkeit von 60 ml/Std. Die raffinosehaltigen Fraktionen (R_f-Werte der Zucker: Raffinose 0,08, Saccharose 0,22, Fructose 0,33) werden eingeengt und in Gegenwart von 20 Vol% Äthanol mit Aktivkohle entfärbt. Der Raffinosegehalt wird im Mikropolarimeter[2] bestimmt.

Über die chromatographische Trennung von Vanillinsäure und Protocatechusäure berichten I. A. Pearl und D. L. Beyer[3]. Eine Lösung der Säuren in Benzol-Äthanol (20:1) wird auf eine *Säule aus Magnesol*[4] gegeben, das zuvor mit Säure gewaschen und mit Benzol befeuchtet worden ist, und dann mit dem Benzol-Äthanolgemisch entwickelt. Die Trennung gelingt nur, wenn man das Magnesol nach der Säurebehandlung über Nacht in offenen Schalen stehen läßt, wobei sich die günstigsten Adsorptionseigenschaften ausbilden. Zur Sichtbarmachung der Zonen bestreicht man die Magnesolsäule nach ihrer Entfernung aus dem Rohr mit Eisenchloridlösung. Dabei geben Protocatechusäure eine blaugrüne und Vanillin-

[1] Analyst (London) **78**, 191—200 (1953). Tate & Lyle, Ltd., Ravensbourne Keston, Kent (England).

[2] Kaiser, H., und A. R. Ubbelohde: J. Soc. chem. Ind. **68**, 135 (1949).

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1366—1367 (1952). Inst. of Paper Chemistry, Appleton.

[4] Vgl. auch I. A. Pearl, and E. E. Dickey: J. Amer. chem. Soc. **73**, 863 (1951); siehe das folgende Referat.

säure eine rötlichbraune Farbreaktion. Dann schneidet man die Zonen heraus, eluiert sie mit Aceton und dampft die Lösungen zur Trockne ein.

Zur quantitativen Trennung von Syringaaldehyd und Vanillin aus Hydrogensulfitlösungen von Lignin empfehlen I. A. Pearl und E. E. Dickey[1] ein einfaches chromatographisches Verfahren, das sie in Anlehnung an die von W. H. McNeely, W. W. Binkley und M. L. Wolfrom[2] stammende Methode zur Trennung von Zuckeracetaten ausgearbeitet haben. Dabei werden die Aldehyde an einer Säule aus *säuregewaschenem Magnesol*[3] adsorbiert und mit Petroläther-Äthanol (50:1) entwickelt. Die farblosen Zonen werden mit Streichreagenzien (z. B. 2,4-Dinitrophenylhydrazin) sichtbar gemacht und dann mit Aceton eluiert. Nach dem Abdampfen des Acetons werden die reinen Aldehyde gewogen. Die Ausbeute beträgt 98—99%.

H. Sperlich.

Vanillin und Cumarin trennt Maria Nivoli[4] chromatographisch auf einer mit 6 n Salzsäure aktivierten *Aluminiumoxydsäule*, die mit Wasser bis zu p_H 3—3,5 gewaschen wird. Als Lösungs- und Eluiermittel bewährte sich am besten reines Toluol. Vanillin wird sehr stark von der Säule adsorbiert, während Cumarin, wenig und schwach adsorbiert, sich mit wenig Toluol eluieren läßt. Die Elution läßt sich im filtrierten UV-Licht verfolgen, wobei Vanillin an der violetten Fluorescenz erkennbar ist. Cumarin kann in der sauren Lösung nicht erkannt werden. Man schüttelt die Eluate mit Natronlauge und erhält dann im UV-Licht die grüne Fluorescenz von Cumarin. Vanillin ist auf der Säule mittels einer konz. sauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin durch eine starke Rotfärbung festzustellen. Bessere Resultate bei der Chromatographierung erhält man noch, wenn die Aluminiumoxydsäule bis p_H 5 gewaschen wird. Die Adsorption des Vanillins erfolgt dann auf wesentlich engerem Raum. Zur Analyse verwendet man für 5 mg des Cumarin-Vanillingemisches eine Säule von 7—8 cm Länge und 18 mm ⌀. Die Vanillinadsorption erfolgt in den ersten 2 cm. Zum völligen Eluieren des Cumarins benötigt man etwa 100 ml Toluol. Die Bestimmung von Vanillin erfolgt dann mit einem Alkohol-Wassergemisch als Lösungsmittel.

Die chromatographische Trennung der ungesättigten Säuren, insbesondere von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure beruht nach dem von G. di Modica und P. F. Rossi[5] ausgearbeiteten Verfahren auf der *Adsorption der Säuren an einer Aluminiumoxydsäule* aus acetonischer Lösung bei Temperaturen von —30 bis —60° C. Das Säurengemisch wurde durch Verseifung von Leinöl mit alkoholischer Kalilauge gewonnen. Die ungesättigten Säuren wurden durch 6maliges Umkristallisieren aus Aceton bei —70° C und 2maliges Umkristallisieren aus Petroläther von den gesättigten Säuren getrennt. Dem zur Herstellung der Adsorptionssäule verwendeten Aluminiumoxyd wurden 300 mg Morin je 500 g zugesetzt. Die Säule war bei einem Durchmesser von 1 cm 10 cm lang. Sie wurde mit einem Kältegemisch von festem Kohlendioxyd und Aceton gekühlt. Ein Fenster im Kühlmantel gestattet Beobachtungen der Adsorptionszonen im filtrierten UV-Licht. Unter leichtem Druck von Stickstoff werden die Säuren mit Aceton eluiert und in den einzelnen Eluatfraktionen auf Grund der Jodzahl identifiziert. H. Freytag.

---

[1] J. Amer. chem. Soc. **73**, 863—864 (1951). Inst. Paper Chemistry, Appleton, Wisc. (USA).

[2] J. Amer. chem. Soc. **67**, 525 (1945).

[3] Synthetisches hydratisiertes Magnesiumsilicat; Westvaco Chlorine Products Co., South Charleston, West Virginia (USA).

[4] Ann. Chimica **43**, 38—39 (1953). Univ. Turin (Italien).

[5] Chim. analytique **34**, 271—273 (1952). Univ. Turin (Italien).

Über die adsorptionschromatographische *Trennung von Opiumalkaloiden (Morphin, Codein, Narcotin)* berichten H. Böhme und R. Strohecker[1]. Verf. stellten fest, daß aus einer methanolischen Lösung der Hydrochloride dieser Alkaloide das Morphin an *Aluminiumoxyd („Woelm, basisch")* relativ fest adsorbiert wird, während die Hydrochloride von Codein und Narcotin derart gespalten werden, daß die freien Basen bereits in den ersten Anteilen des Filtrats erscheinen. Morphin kann dann mit Wasser eluiert werden. Zur Trennung von Codein und Narcotin wird das methanolische Filtrat nach Neutralisation mit 0,1 n Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und über eine zweite Säule aus Al_2O_3 filtriert. Dabei bleibt Narcotin adsorbiert und kann mit Methanol eluiert werden. Die Bestimmung der getrennten Alkaloide selbst wurde in allen Fällen dann in Form der Reineckate durchgeführt. H. Sperlich.

In einer kurzen Mitteilung beschreiben Margaret I. Stern und G. I. M. Swyer[2], daß es ihnen gelungen ist, auf einer Säule von 1,25 g *Celit 535*, welche mit einer Chloroform-Butanolmischung (3:1) extrahiert war, die *Harnöstrogene quantitativ voneinander zu trennen*. Als stationäre Phase verwenden sie 1 ml 2,3 n NaOH-Lösung und tränken die Säule mit Benzol. Sobald die bewegliche Phase das Ende der Säule erreicht hat, wird mit Chloroform-Butanolmischung 3:1 eluiert, indem das Extraktionsgefäß mit dieser Mischung ausgespült wird. Die Fraktionen werden getrennt aufgefangen. Die Autoren finden Östriol in den Fraktionen 3—7 des „second run". Die eingehende Beschreibung der Versuche soll an anderer Stelle erfolgen.

K. Hinsberg.

Papierchromatographie. K. Vas[3] entwickelt eine einfache Methode *zur Trennung und Bestimmung der in Pflanzen und Gärungsprodukten vorkommenden nichtflüchtigen organischen Säuren, besonders der Di- und Tricarbonsäuren*. Als Lösungsmittelgemisch wurde Wasser-Butanol gewählt. Um die Dissoziation der Säuren zurückzudrängen, wurde zum Lösungsmittelgemisch eine Säure (Eisessig, Ameisensäure, schweflige Säure oder Salzsäure) zugegeben. Vor der Entwicklung mit Säure-Basenindicatoren muß die zugegebene Säure entfernt werden, was bei Salzsäure schwer, bei der schwefligen Säure am leichtesten durchzuführen ist. Mit dem schweflige Säure enthaltenden Lösungsmittel werden gut abgetrennte runde Flecken erzielt. Das Zerfließen der Säureflecken ist unerwünscht, deshalb wurde versucht, in das Lösungsmittel (Butanol + schweflige Säure) eine solche Flüssigkeit zu mischen, welche die Säuren nicht löst. Von den verschiedenen geprüften Flüssigkeiten bewährte sich Benzin; die R_f-Werte fallen stark ab und die Säureflecken (z. B. *Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure und Weinsäure*) entfernen sich weiter voneinander. *Äpfelsäure und Citronensäure können so voneinander getrennt werden*, was mit reinem Butanol nicht gelingt. Auch Salze schwacher Carbonsäuren lassen sich chromatographisch trennen, wenn schweflige Säure die betreffende organische Säure in Freiheit setzt. Manche Säuren werden nur teilweise frei und Oxalsäure als stärkere Säure gibt keinen Säurefleck. Zum Entwickeln der Flecke wurden verschiedene Indicatoren und Reagenzien erprobt; aussichtsvoll scheint alkalische Kaliumpermanganatlösung zu sein.

Im Ganzen ergibt sich also, daß die Verwendung von schwefliger Säure zur Trennung organischer, nicht flüchtiger Säuren vorteilhaft ist. Schweflige Säure läßt sich aus dem Papier restlos wieder entfernen, sie verestert Butanol nicht, reagiert nicht mit den alkoholischen Hydroxylgruppen der Säuren und kann leicht rein her-

[1] Arzneimittel-Forsch. **3**, 236—238 (1953). Univ. Marburg.

[2] Nature (London) **169**, 796 (1952). Univ. Coll. Hospital Med. School, London.

[3] Agrokémia és talajtan **1**, 167—177 (1951) [Ungarisch]. Ung. Versuchsanst. f. d. landw. Gewerbe, Budapest.

gestellt werden. K. Vas[1] weist in einer zweiten Mitteilung nach, daß die R_f-Werte der Säuren (Milch-, Bernstein-, Äpfel-, Wein- und Citronensäure) infolge Zurückdrängung ihrer Dissoziation der von R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin[2] aus den Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und organischem Lösungsmittel abgeleiteten Gleichung entsprechen. Auch für die festgestellte günstige Wirkung des Benzinzusatzes wird eine theoretische Erklärung gegeben. Wird statt Butanol Äthylacetat verwendet, so genügt schon wenig Benzin, um die R_f-Werte zu verkleinern. Es besteht Abhängigkeit zwischen den R_f- bzw. R_M-Werten [$R_M = \log (1 R_f - 1)$] und der Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen im Molekül. — Das chromatographische Verfahren mit Butanol-schwefliger Säure wurde zu verschiedenen Untersuchungen (Stoffwechsel von Bakterien, für pflanzliche und tierische Nahrungsmittelerzeugnisse, Rohstoffe usw.) herangezogen. *Die Bestimmung der Milchsäure* wurde zu einem quantitativen Verfahren entwickelt. J. Plank.

Die Identifizierung organischer Säuren (*Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure*) ist nach J. W. Airan, G. V. Joshi, J. Barnabas und R. W. P. Master[3] mit Hilfe der *Ringpapierchromatographie* in der Ausführung von K. V. Giri und N. A. N. Rao[4] möglich. Es wird Whatman-Filterpapier Nr. 1, zu Scheiben von 24 cm Durchmesser geschnitten, verwendet. Lösungsmittel ist ein Gemisch von 1-Pentanol und 5 m wäßriger Ameisensäure, nach M. L. Buch, R. Montgomery und W. L. Porter[5] hergestellt. Als Sprühreagens dient Bromphenolblau nach J. W. H. Lurgg und B. T. Overell[6] oder die ebenfalls als Säure-Basenindicator wirksame 1%ige Mercurochromlösung in neutralem Alkohol[7]. Zur Durchführung benutzt man eine Glasschale von 30 cm Durchmesser, die mit einer Glasplatte luftdicht abgeschlossen wird. Für die Papierscheibe ist eine Unterlage, 2 cm vom Gefäßboden entfernt, angebracht. Eine 1,5 cm hohe Petri-Schale mit etwa 10 ml Inhalt befindet sich, mit Lösungsmittel gefüllt, in der Mitte der Schale. Inmitten der Papierscheibe zeichnet man einen Kreis und markiert an seinem Umfang gleichweite Startpunkte. Je 5 μl der 1%igen Originalsäurelösungen werden auf 5 dieser Punkte angesetzt. Auf die restlichen Punkte bringt man je 25 μl eines Gemisches gleicher Teile der fünf Säuren. Die Tüpfel macht man genügend groß, um ausreichend große Bänder der getrennten Säuren zu erhalten. Man trocknet die Tüpfel an der Luft und führt durch einen in der Mitte der Scheibe geschnittenen Schlitz einen schmalen Papierstreifen, der wie ein Docht das in der Petri-Schale befindliche Lösungsmittel ansaugt. Nach 3 Std etwa hat das Lösungsmittel die Kante der Papierscheibe erreicht. Sie wird dann einige Stunden an der Luft getrocknet und mit Bromphenollösung besprüht. Die entwickelten Bänder erscheinen gelb auf blauem Grund. Bei mit Mercurochromlösung besprühten Chromatogrammen heben sich die Saurebänder im filtrierten UV-Licht violett vom grünlichgelb fluorescierenden Untergrund ab.

Die papierchromatographische Bestimmung der Brenztraubensäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon wurde von S. Markees und F. Gey[8] kritisch untersucht; denn es waren ob der Spezifität gewisse Zweifel entstanden, weil sich drei Flecke mit ver-

[1] Agrokémia és talajtan **1**, 299—307 (1952).
[2] Biochemic. J. **38**, 224 (1944).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 659—660 (1953). Wilson College, Bombay (Indien).
[4] J. Indian Inst. Sci. **34**, 35 (1952); vgl. auch diese Z. **141**, 133 (1954).
[5] Anal. Chemistry **24**, 489 (1952); vgl. diese Z. **138**, 375 (1953).
[6] Austral. J. sci. Res., Ser. A, **1**, 98 (1948).
[7] Airan, J. W.: Nature (London) **160**, 88 (1947).
[8] Helvet. physiol. Acta **11**, 49—54 (1953). Hoffmann-La Roche & Co., Basel.

schiedenen R_f-Werten ergeben hatten[1]. Zu den Versuchen diente mit 3%iger Ammoniaklösung gesättigtes Butanol als Lösungsmittel. Es wurde in dicht verschließbaren glasierten Steintöpfen mit Whatman-Papier Nr. 1 bei 20—23° C etwa 15 Std lang aufsteigend chromatographiert. Die Trocknung erfolgte im warmen Luftstrom. Die Aufarbeitung von zu untersuchendem Blut erfolgte durch Enteiweißen mit Wolframat-Schwefelsäure, Zusatz der gesättigten Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure zum eiweißfreien Filtrat, 30 min langes Stehen, dreimaliges Ausschütteln mit Essigester, Extraktion mit 10%iger Natriumcarbonatlösung, Einstellen auf p_H 3—4 mit konz. Salzsäure bei 0° C, Aufnahme in Essigester, Auswaschen mit wenig Wasser, Eindampfen im Vakuum unter 40° C. Es wurde gefunden, daß das Hydrazon immer zwei Flecke A und B mit R_f = 0,36 und 0,57 liefert. A und B müssen zur Colorimetrierung stets gemeinsam extrahiert werden. Nur dann erhält man den gleichen Wert wie bei direkter colorimetrischer Bestimmung[2]. Ferner erwies sich Substanz A als relativ stabil und, gemäß Elementaranalyse und Absorptionsspektrum, als das 2,4-Dinitrophenylhydrazon der Brenztraubensäure. B ist dagegen sehr labil, geht zum Teil leicht in A über (Gleichgewicht). Die Identifizierung war nicht möglich.

Über die papierchromatographische Bestimmung der Aminosäuren im Käse stellten K. Kácl und M. Ledvina[3] neue Versuche an. Die häufig zu beobachtende *Verlängerung bis Verdoppelung der Tüpfel von Asparagin- und Glutaminsäure* wurde von anderer Seite auf die Gegenwart von Salzen zurückgeführt. Die Versuche der Verf. mit Salzlösungen ($CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $MgCl_2$) ergaben, daß tatsächlich Ca- und Ba-Salze die Erscheinung in mit Phenol gesättigtem Wasser hervorrufen. Anwesenheit von NH_3 in der Atmosphäre oder Zugabe von Komplexon III veranlaßt keine Verdoppelung der Tüpfel. — Bestimmt man die Aminosäuren nach *der elektrolytischen Entsalzung* des Hydrolysates von Casein, so tritt ein Verlust von 6—8% an Aminosäuren auf. Zugabe von NaCl verkleinert die Verluste. — *Für die colorimetrische Bestimmung der Aminosäuren* empfehlen die Verf. das Verfahren von W. H. Stein und S. Moore[4], bei welchem sie an Stelle von Propanol das leichter zu beschaffende Äthanol anwenden. In gleichlange Reagensgläser von 1 cm innerem Durchmesser gibt man je ein 3 × 1 cm-Stück Whatman-Papier Nr. 1, um das Überkochen des Alkohols zu verhindern, ferner die Aminosäure-Standardlösung bzw. die zu prüfende Lösung, 2 ml Reagens mit 1 mg Ninhydrin, 0,5 ml Pufferlösung (Lösung von 40 mg $SnCl_2$ in 1 Tr. konz. Salzsäure + 50 ml Citratpuffer von p_H 5 nach Sørensen, mit Wasser auf 500 ml verdünnt), 1,5 ml 96%iges Äthanol und erwärmt etwa 20 min auf dem Wasserbad. Dabei ist jedes Reagensglas gleich tief (1,5 cm) einzutauchen. Hierauf füllt man den Inhalt jedes Reagensglases mit 50%igem Äthanol im 25 ml-Meßkolben zur Marke auf und photometriert bei 570 mμ. Die Erwärmungsdauer richtet sich nach der betreffenden Aminosäure. Äthanol erhöht die Intensität der Blaufärbung, höhere einwertige Alkohole verlieren diese Fähigkeit mit längerer C-Kette. — Die durch Ammoniak (aus der Probe oder der Atmosphäre) hervorgerufenen *Fehler der Aminosäurebestimmung können durch Anwendung eines Papiers vermieden werden, das nach* E. F. McFarren[5] *auf* p_H 12 *gepuffert ist*. Für äquimolekulare Mengen der Amino-

[1] Cavallini, D., N. Frontali u. G. Toschi: Nature (London) **163**, 568 (1949); vgl. auch Altmann, S. M., E. M. Crook u. S. P. Datta: Biochemic. J. **49**, 63 P (1951).

[2] Zum Colorimetrieren diente das Verfahren von T. E. Friedemann und G. E. Haugen [J. biol. Chemistry **147**, 415 (1943)] in der Modifikation von S. Markees [Experientia (Basel) **7**, 314 (1951)].

[3] Chem. Listy **47**, 242—244 (1953) (Tschechisch). Univ. Prag.

[4] J. biol. Chemistry **176**, 342 (1948).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 168 (1951).

säuren betragen die Verluste dann stets 8—10%, so daß man eine entsprechende Korrektur anbringen kann. Die Verluste steigen mit der Temperatur und mit der Zeit beim Trocknen. Ammoniak in der Probe stört nicht, es erhöht auch nicht den Blindwert. Es können nur äquimolekulare Mengen der Aminosäuren verglichen werden. Kleinere Mengen ergeben größere Verluste. H. Freytag.

Die papierchromatographische Bestimmung von Histamin wird nach H. Pénau, E. Saïas und C. Andreetti[1] zweckmäßig in „aufsteigender" Technik vorgenommen, welche weit regelmäßigere und schärfere und damit auch besser auswertbare Tüpfel liefert als die „absteigende" Entwicklungsrichtung. Die Tüpfelform wird mit abnehmender Entwicklungsgeschwindigkeit immer runder und günstiger. Es empfiehlt sich daher, den „Startpunkt" wesentlich höher als üblich, und zwar auf etwa 20 cm vom unteren Rand des Blattes, zu legen. Zweckmäßig sind harte Papiere (z. B. Schleicher & Schüll 2043 A oder Whatman Nr. 1) in Bogenform, auf die die tunlichst neutrale Lösung von 0,25—0,50 μg Histamin in genügend kleinen Tröpfchen — falls erforderlich, zu mehreren übereinander getüpfelt — aufgebracht wird. Mehrere Proben im Abstand von 3—5 cm werden nebeneinander aufgetüpfelt; der Bogen wird alsdann zum Zylinder gerollt und mit 2 kleinen Fadenstichen in dieser Form gehalten. Als Trog dient ein Glaszylinder von 65 × 23 cm (= Höhe × Durchmesser), der auf seinem oberen, geschliffenen Rand mit einer Glasplatte als Verschluß abgedeckt werden kann. Ungefähr 1 Std vor Beginn der Entwicklung wird der Trog etwa 1 cm hoch mit n-Butanol-Isopropanol-Ammoniak (Mischung 1) beschickt und zentrisch in ihm ein Bechergläschen mit an n-Butanol gesättigter 5%iger Ammoniaklösung aufgestellt. Mischung 1 erhält man, indem man mit 5%iger Ammoniaklösung gesättigtes n-Butanol mit dem gleichen Volumen Isopropanol mischt. Nach etwa einstündiger Sättigung des Luftraumes wird das chromatographische Blatt *so schnell wie möglich* eingesetzt und die Deckplatte mit Siliconkitt abgedichtet. Man entwickelt bei 20—21° C etwa 18—24 Std, bis sich die Flussigkeitsfront 12—15 cm oberhalb der Startlinie befindet. Nach dem Trocknen des Chromatogramms im nicht erwärmten Luftstrom[2] macht man die Tüpfel durch Paulys Reagens sichtbar, das nach B. A. Ames und H. K. Mitchell[3] stets frisch hergestellt wird, indem man eine Lösung von 0,9 g Sulfanilsäure + 9 ml konz. Salzsäure mit dest. Wasser auf 100 ml auffüllt und zu 5 ml dieser eisgekühlten Lösung 25 ml wäßrige, 5%ige, gleichfalls eiskalte Natriumnitritlösung unter Rühren in kleinen Anteilen hinzugibt. Das vollkommen trockene Chromatogramm wird zunächst mit dem Diazoreagens, nach 1 min Wartezeit mit 5%iger Natriumcarbonatlösung besprüht, worauf die Histamintüpfel als rote Flecken deutlich hervortreten. Der R_f-Wert des Histamins ist bei der beschriebenen Arbeitsweise 0,40 (0,38—0,41), die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 0,15 μg, die optimale Menge 0,25—0,50 μg.

2. *Histamin in Streptomyces-Brühen* läßt sich am besten mit dem Austauscher *Amberlite IRC-50* isolieren, den man durch einstündiges Schütteln mit 2,5%iger Natronlauge in die Natriumform übergeführt und dann gut mit Wasser gewaschen hat. Zur Histaminextraktion werden 5 g Austauscher in 100 ml der zu untersuchenden filtrierten Nährbrühe 20—30 min lang mechanisch (2 Stöße je Sekunde) geschüttelt. Die vollständig dekantierte Flüssigkeit wird unter den gleichen Bedingungen ein zweites Mal mit neuen 5 g Austauscher behandelt. Beide Amberlitmengen werden vereinigt und zunächst 2—3mal mit je 5 ml 95%igem Alkohol

[1] Ann. pharmac. franç. **10**, 514—529 (1952). Fac. Pharmac., Paris und Inst. Rech. Roussel-Sofrapen, Paris-Romainville.

[2] Zum mindesten nicht oberhalb 60° C, da sich sonst Histamin merklich verflüchtigt.

[3] J. Amer. chem. Soc. **74**, 252 (1952).

gewaschen, bis eine völlig farblose Alkoholbrühe resultiert, die restlos abzugießen ist. Der Austauscher wird nun zweimal hintereinander mit je 5 ml 1:1 verdünnter Ammoniaklösung eluiert, dann mit 5 ml Wasser gewaschen. Eluat und Waschflüssigkeit werden *unterhalb 50° C* im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wird in 2 ml dest. Wasser aufgenommen und, wie unter 1. beschrieben, chromatographiert. — 3. In *Streptomycinsalzen* läßt sich die Bestimmung grundsätzlich in analoger Weise vornehmen: Man schüttelt z. B. die Lösung von 500 mg Sulfat in 5 ml Wasser 2–3mal mit je 500 mg Amberlite IRC 50, wäscht 3–4mal mit je 5 ml 95%igem Alkohol und eluiert mit halbverdünntem Ammoniak. Der Rückstand des eingedunsteten Eluats wird mit 0,2 ml Wasser aufgenommen und die Lösung chromatographiert. Die Empfindlichkeitsgrenzen in Kulturen und Salzen entsprechen etwa der von reinem Histamin. R. Klockmann.

Nach R. L. Hossfeld[1] werden die Schwierigkeiten, die bei der *Verteilungschromatographie von einfachen Phenolen* auftreten, überwunden, wenn man die Phenole mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt und das erhaltene Gemisch von Phenylazobenzolsulfosäurefarbstoffen chromatographiert. Diese Methode wird von W. H. Chang, R. L. Hossfeld und W. M. Sandstrom[2] auf verschiedene Serien von isomeren und homologen Phenolen sowie auf weitere einfache Phenole ausgedehnt. Es gelang u. a. eine befriedigende Trennung von *o-Kresol von m-Kresol*, sowie von *p-Methylguajacol*, *2,5-Dimethylphenol* und *2,4-Dichlorphenol*, obwohl dies nach den R_f-Werten der Stoffe unmöglich erscheint. Einschränkungen der Nachweismöglichkeit ergeben sich dadurch, daß Phenole mit Carbonyl- und Aldehydgruppen in p-Stellung zur Phenolgruppe jene gegen die Azogruppe austauschen können, so daß die ursprüngliche Verbindung nicht feststellbar ist. Brenzcatechin stört die Papierchromatographie infolge seiner leichten Oxydierbarkeit im alkalischen Medium, weshalb die Luft in der Chromatographierkammer durch Stickstoff ersetzt werden muß.

Di- und Trioxybenzole sind papierchromatographisch, wie Untersuchungen von G. Wagner[3] beweisen, besonders günstig mit verschiedenen Isoamylalkohol-Xylol-Wassergemischen trennbar. Das beste Gemisch besteht aus 20 ml Isoamylalkohol und 80 ml Xylol, geschüttelt mit 50 ml dest. Wasser und davon abgetrennt, das auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043b *Brenzcatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *Pyrogallol* und *Phloroglucin* mit den R_f-Werten 0,75, 0,6; 0,45; 0,19 und 0,095 trennt. *Oxyhydrochinon* bleibt infolge Oxydation quantitativ auf dem Startpunkt. Allerdings sind die R_f-Werte nur bis auf $\pm 5\%$ reproduzierbar. Zusatz von Essigsäure zum Lösungsmittelgemisch (100 ml der Isoamylalkohol-Xylolmischung werden mit 40 ml Eisessig und 50 ml Wasser geschüttelt und die organische Phase abgeschieden) bremst die wandernden Substanzen. Beste Trennungen sind mit den Gemischen von Amylalkohol-Xylol 30:70 und 40:60 möglich. Sie enthalten 13,26 bzw. 16,25% Essigsäure. Die R_f-Werte sind (Reihenfolge wie oben jedoch an 5. Stelle Oxyhydrochinon): 0,69; 0,575; 0,46; 0,305; 0,16; 0,105 bzw. 0,75; 0,665; 0,59; 0,385; 0,27; 0,18. Bei Dioxy- und Trioxybenzolen nimmt der R_f-Wert der Verbindungen mit zunehmender räumlicher Verteilung der OH-Gruppen und daher verringerter Chelatringbildung ab. Zweckmäßig läßt man Kontrollsubstanzen für die Phenole mitlaufen und bezieht die R_f-Werte der anderen Substanzen auf den R_f-Wert der Kontrollsubstanz. Man entwickelt die Streifen durch Besprühen mit einer aus gleichen Teilen 0,1 n Silbernitratlösung und 10%igem Ammoniak bestehen-

[1] J. Amer. chem. Soc. **73**, 852 (1951).

[2] J. Amer. chem. Soc. **74**, 5766—5767 (1952). Univ. St. Paul, Minn. (USA.).

[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 269—277 (1953). Univ. Greifswald.

den Lösung. Brenzcatechin, Hydrochinon, Oxyhydrochinon und Pyrogallol liefern schwarze Flecken. Oder man prüft mit diazotierter Sulfanilsäure (s. u.). *Resorcin* und *Phloroglucin* geben gelbe, *Brenzcatechin* violettrote und *Pyrogallol* gelbbraune Flecken, während Hydrochinon nicht kuppelt. *Die quantitative Bestimmung* ist nur bei wenigen Substanzen ausführbar. Nur *Resorcin* und *Phloroglucin* ergeben beständige Azofarbstoffe. 10—50 μg Substanz werden in 10 ml Methanol gelöst. In einem Reagensglas mischt man gleiche Mengen frischer Lösungen von 0,1 g Kaliumnitrit in 100 ml Wasser und von 0,5 g Sulfanilsäure in 100 ml n Salzsäure, verdünnt 10 ml der Lösung mit 40 ml 0,1 n Salzsäure und beläßt 5 min. 1,0 ml der diazotierten Sulfanilsäure wird der methanolischen Substanzlösung zugefügt und der Farbstoff durch Zusatz von 1 ml einer 5%igen Kaliumcarbonatlösung entwickelt. Nach Umschütteln gießt man die Farbstofflösung in 15 ml 10%ige Kalilauge und photometriert nach 30 min mit dem PULFRICH-Gerät gegen Kompensationsflüssigkeit. Bei Resorcin verwendet man das Filter S 50, bei Phloroglucin das Filter S 47. Bei der Papierchromatographie behandelt man 2 Papierstreifen (50 × 3 cm) zunächst wie oben angegeben, schneidet dann aus dem einen Streifen an der in dem Vergleichsstreifen festgestellten Stelle ein 3 × 3 cm-Stück aus, teilt es in 4 gleiche Teile und extrahiert in 50 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 4, 3,5 und 3 ml Methanol durch 10, 5 und 5 min langes Umschütteln. Die gesammelten Extraktionsflüssigkeiten werden mit Methanol auf 10 ml aufgefüllt und wie angegeben weiter verarbeitet. Blindextraktion liefert die Kompensationsflüssigkeit. Die Genauigkeit der Einzelbestimmung entspricht ± 10%. Die Bestimmung von *Thymol* und *Guajacol* neben Resorcin und Phloroglucin ist aus der Differenz möglich. Man ermittelt die Extinktion von z. B. Thymol und Resorcin unter einem Filter und nach papierchromatographischer Trennung und Extraktion die Extinktion des Resorcins allein mit gleichem Filter. Die Differenz ergibt die dem Thymol entsprechende Extinktion.

H. FREYTAG.

Zur Ascorbinsäurebestimmung in Pflanzensäften wenden E. F. ŠAMRAJ, E. A. GAVRILOVA und V. V. KRAVČENKO[1] die papierchromatographische Methode an, welche wegen der leichten Oxydierbarkeit der Ascorbinsäure in sauerstofffreier Atmosphäre durchgeführt werden muß. Die Methode ermöglicht eine Unterscheidung der freien Ascorbinsäure von ihrer gebundenen Form, wie sie z. B. in dem Saft der unreifen Hagebuttenfrüchte und in Schoten des roten bitteren Pfeffers auftritt.

Die Dichte der zur Chromatographierung verwendeten Papiere muß so bemessen sein, daß die gewählte Ascorbinsäurelösung in 10—12 Std 20 cm aufsteigt. Hierbei müssen mindestens 25 μg Ascorbinsäure, d. h. 2—3 Tropfen einer 50%igen Lösung aufgetragen werden. Man arbeitet mit einem Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 40 ml Butanol, 50 ml Wasser und 10 ml Essigsäure. Die Chromatogramme sind am deutlichsten ausgeprägt, wenn das Lösungsmittelgemisch schwach opalisiert. Positive Ergebnisse werden erhalten, wenn man die Ascorbinsäurelösung und die pflanzlichen Säfte in H_2-Atmosphäre in der in Abb. 1 wiedergegebenen Apparatur chromatographiert. In einem 40 cm hohem Zylinder von 5 cm Durchmesser werden

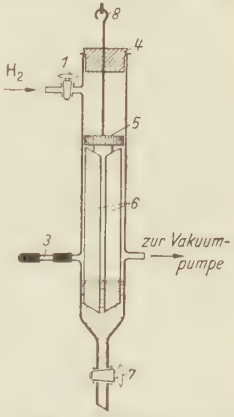


Abb. 1. Vorrichtung zur papierchromatographischen Ascorbinsäurebestimmung nach ŠAMRAJ und Mitarb.

[1] Biochimija **16**, 604—610 (1951) [Russisch]. Lehrst. für Biochemie, staatl. Med.-Inst. Stanisslavsk (UdSSR).

25 cm lange und 1 cm breite Filterpapierstreifen, welche an der Scheibe 5 befestigt sind, mit dem auf und ab beweglichen Stab eingehängt, ohne daß die Enden vorerst in das auf dem Boden des Zylinders befindliche Lösungsmittelgemisch eintauchen. Der Zylinder wird hermetisch verschlossen, die Luft bis zum beginnenden Sieden der Flüssigkeit abgesaugt und das System mit Wasserstoff gefüllt. Dieser Vorgang wird 3—4 mal wiederholt. Danach wird durch die Öffnung 3 mittels einer Pipette die zu untersuchende Lösung (0,05 ml) auf den unteren Teil des Papierstreifens aufgetragen, 3 geschlossen und der Zylinder erneut mit Wasserstoff gespült und gefüllt. Man taucht dann die Papierstreifen durch Herablassen des Stabes 8 soweit in das Lösungsmittel, daß der Fleck von der aufgetragenen Substanz sich 0,5 cm über der Flüssigkeit befindet. Nachdem die Flüssigkeit 15—20 cm aufgestiegen ist, werden die Streifen herausgehoben, über einer elektrischen Heizplatte schnell getrocknet und mit 1%iger Silbernitratlösung in 2%iger Essigsäure besprüht. Hierbei entsteht auf der Auftragstelle der Ascorbinsäure ein 1 -1,5 cm langer schwarzer Fleck. Für reine Substanzen wurden folgende R_f-Werte gemessen: Ascorbinsäure 70, Ascorbigen vor der Hydrolyse 55, Ascorbigen nach der Hydrolyse 70, Reductone 92. Das Chromatogramm von Ascorbigen entwickelt sich erst nach längerer Erwärmung des Papierstreifens, wobei der Fleck hellbraun gefärbt ist. Das Chromatogramm von Ascorbigenhydrolysat unterscheidet sich nicht von dem der kristallinen Ascorbinsäure. A. Trofimow.

J. A. Brown und M. M. Marsh[1] beschreiben ein rasch ausführbares, zur Betriebskontrolle geeignetes Verfahren der *papierchromatographischen Trennung und Bestimmung einiger wasserlöslicher synthetischer Vitamine der B-Gruppe*, nämlich von *Thiaminsalzen, Riboflavin, Nicotinamid und Pyridoxinhydrochlorid*. Die Trennung der vier Vitamine erfolgt leicht in einem Butanol-Essigsäure-Wasser-System. Zur quantitativen Auswertung dient die Messung der UV-Absorption der Papierstreifen vor und nach der Chromatographie mit Hilfe einer von T. V. Parke und W. W. Davis[2] beschriebenen Zusatzvorrichtung zu dem Cary-Spektrophotometer. Dabei werden die Absorptionsspektren der Tüpfel bei bestimmten Wellenlängen (370 mμ für Riboflavin, 297 mμ für Pyridoxinhydrochlorid, 264 mμ für Nicotinamid, 240 mμ für Thiaminmononitrat) automatisch aufgenommen und registriert. Zur Durchführung der Papierchromatographie nach der aufsteigenden Technik dienen 1,35 × 57,2 cm große Streifen aus Whatman-Papier Nr. 1, auf welche Tüpfel von 0,0175 ml der Probe etwa 3,8 cm vom Streifenende aufgebracht und dann bei 50° C getrocknet werden. Als Entwickler dient die obere Phase, die beim Schütteln von 40 ml n-Butylalkohol, 5 ml Eisessig und 55 ml Wasser erhalten wird. Entwickelt wird 15 Std bei Raumtemperatur in einem gegen Licht geschützten (aus rotem Glas bestehenden) Gefäß. Die Streifen werden hierauf wieder bei 50° C getrocknet und anschließend in dem selbstregistrierenden Spektrophotometer bei den angegebenen Wellenlängen geprüft. Die erhaltenen Diagramme (Ordinate: Extinktion, Abszisse: Lage auf dem Papierstreifen) werden schließlich planimetriert und mit Diagrammen verglichen, die sich bei der gleichartigen Behandlung von ähnlich zusammengesetzten Standardproben ergeben. Irmgard Schweitzer.

Die Bestimmung der Vitamine A und E an siliconimprägniertem Papier beschreibt J. A. Brown[3]. Streifen von etwa 12 mm aus Whatman Nr. 1-Filtrierpapier werden eingetaucht in eine Suspension aus 25 g Dow Corning oder Cenco Siliconhahnfett in 250 ml Methylenchlorid und in einem Trockenschrank bei 50° C ge-

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1952 -1956 (1952). Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind.
[2] Analyt. Chemistry **24**, 2019 (1952). Lilli Res. Lab. Indianapolis, Ind. (USA).
[3] Analyt. Chemistry **25**, 774—777 (1953). Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA).

trocknet. Es wird in roten Glasgefäßen aufsteigend chromatographiert. Als Verteilungsmittel dient eine Mischung aus Acetonitril und dest. Wasser in verschiedenen, dem jeweiligen Vitamingemisch angepaßten Zusammensetzungen (in der Hauptsache 60% Acetonitril und 40% Wasser). Je Streifen werden 17,5 ml der Lösung der Vitamine (in Chloroform, n-Hexan oder Isopropylalkohol) angewendet. Die Streifen werden in CO_2-Atmosphäre getrocknet. Nach der Entwicklung wird in gleicher Weise getrocknet. Die weitere Auswertung erfolgt nach bekannten Methoden[1]. Nach diesem Verfahren können auch Vitamin A-acetat, -palmitat und Vitamin A-alkohol voneinander getrennt werden.

Bei der Identifizierung von Lebensmittelfarben durch Papierchromatographie hat G. DE MEURON[2] mit verschiedenen Methoden (aufsteigend, absteigend, zirkulär) gute Erfahrungen gemacht. Von den bekannten Papieren waren am besten geeignet: Whatman Nr. 3 sowie Schleicher & Schüll Nr. 2040a und b und Nr. 2043a und b. Zur Entwicklung der Chromatogramme benutzte Verf. Wasser mit und ohne NaCl, Gemische aus Wasser und Alkohol, wassergesättigten Butylalkohol, auch Mischungen mit Pyridin und andern Lösungsmitteln. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß die Zugabe von NaCl die Wanderung gewisser Farbstoffe verzögert, wodurch bessere Trennungen benachbarter Farbstoffe erreicht werden. Bei Verwendung von Lösungsmittelgemischen erhält man größere Differenzen der R_f-Werte als mit einem Lösungsmittel allein. Zur Identifizierung der Farbstoffe läßt man bekannte Farbstoffe mitlaufen oder unterwirft die erhaltenen Farbflecke charakteristischen Reaktionen. L. ACKER.

J. R. A. ANDERSON und E. C. MARTIN[3] bestimmten mit Hilfe der aufsteigenden Papierchromatographie die R_f-Werte von 36 *als Lebensmittelfarben zugelassenen Farbstoffen*, wobei es sich zeigte, daß die Werte von der Extraktions- und Entwicklungsmethode wesentlich beeinflußt werden. Unbekannte Farbstoffgemische sollten daher mit bekannten von ungefähr gleicher Konzentration verglichen werden, indem die gleichen Methoden zur Extraktion und Entwicklung der Farbstoffgemische benutzt werden. Es wird angenommen, daß eine Beziehung zwischen der Struktur des Farbstoffes und seinem R_f-Wert besteht, und bei Azofarbstoffen dieser mit steigender Anzahl der SO_3H-Gruppen abnimmt. Die Stellung der SO_3H-Gruppe ist ohne Einfluß, ebenso bleiben CH_3- und $NH \cdot COCH_3$-Gruppen wirkungslos. — *Arbeitsweise.* Auf einen Filtrierpapierstreifen (Munktells 20/150) werden, 3 cm vom Rande entfernt, längs einer markierten Linie in Abständen von 2,5 cm, mittels einer Platinöse Tropfen (0,01 ml) der jeweils 0,01 m wäßrigen Farblösungen aufgetragen. Das Papier wird zu einem Zylinder geformt und in ein verschlossenes Gefäß mit dem Entwickler gebracht[4]. Als Entwickler dienten folgende Reagenzien: 1. 250 ml 95%iges Äthanol, 25 ml Pyridin, 32 ml 10 n HCl; 2. 10 ml Äthylendiamin, 5 ml Wasser, 85 ml Butanol; 3. 66 g Phenol, 32 ml Wasser, 2 ml Ameisensäure; 4. 150 g Phenol, 48 g Wasser, 2 g Eisessig nach D. H. TILDEN[5]. Die besten Ergebnisse konnten mit Reagens 3 erzielt werden. J. KOCH.

[1] Vgl. J. A. BROWN u. M. M. MARSH: Analyt. Chemistry **24**, 1952 (1952); PARKE, T. V., u. W. M. DAVIS: Analyt. Chemistry **24**, 2019 (1952); vgl. das vorhergehende Referat.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 185—191 (1953). Basel (Schweiz).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 530—537 (1953). N.S.W. Univ. of Technology, Sydney (Australien).

[4] Methode nach R. J. WILLIAMS und H. KIRBY, Science (Lancaster, Pa.) **107**, 481 (1948); vgl. diese Z. **136**, 281 (1952).

[5] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 423 (1952); vgl. diese Z. **138**, 380 (1953).

H. P. Kaufmann, J. Budwig und C. W. Schmidt[1] haben untersucht, wie weit die Papierchromatographie auch zur Untersuchung natürlicher, für die Anstrichmittel-Industrie wichtiger Öle wie z. B. *Ricinusöl, Sojaöl, Leinöl, Holzöl, Oiticicaöl*, zu 50% isomerisiertes *Leinöl* und dehydratisiertes Ricinusöl geeignet ist. Die Verf. geben folgende Arbeitsvorschriften an: Die Entwicklung der Chromatogramme ist je nach Capillaraktivität und Adsorptionskraft der Papiere verschieden. Werden z. B. gleiche Mengen (0,1—0.2 mg) Ricinusöl, Leinöl und Holzöl in Form 5%iger Lösung in Toluol auf 10 × 28 cm großen Streifen Schl. & Sch.-Papier 602h mit reinem Methanol entwickelt, so wandern die Öle bereits in der 1. Std mit charakteristischen Unterschieden als zusammenhängende Flecken (Ricinusöl wandert voraus und kann so von Leinöl und Holzöl getrennt werden). Sollen weitergehende Trennungen der Glyceride erzielt werden, dann wird zweckmäßig 2 Std mit einem Gemisch Methanol-Aceton 3:2 als stärker lösendem Entwickler gearbeitet. Ricinusöl wandert dann sehr schnell — R_f ist fast 1 — mit geringer Aufteilung in Einzelzonen, bei Oiticicaöl ist letztere aber ausgesprochen stark, bei Leinöl, Holzöl und Sojaöl wieder weniger gut zu beobachten. Auch bei künstlich isomerisiertem Leinöl und dehydratisiertem Ricinusöl ist das Bild deutlich verändert. Die Aufteilung der Glyceride erfolgt noch besser an stärker adsorbierendem Papier (1101 L) bei fünfstündigem Entwickeln mit Methanol, dem 70% Aceton zugesetzt sind.

Bei Leinöl und Sojaöl besitzen die am schnellsten wandernden Glyceridflecken den am stärksten ungesättigten Charakter ($KMnO_4$-Probe). Wesentlich ist, daß Öle, die mehrfach konjugierte Doppelbindungen enthalten, sofort nach dem Auftropfen auf das Papier entwickelt werden, da das Papyrogramm nach 10—15 min langer Einwirkung von Luftsauerstoff bereits grundsätzlich verändert erscheint. Isolierte Doppelbindungen erwiesen sich als sehr viel unempfindlicher.

Die Öle wandern auf weichem, capillaraktivem Papier ziemlich geschlossen und lassen sich zum Teil auf diese Weise trennen: Durch Entwickeln (1 Std) mit reinem Methanol auf Papier 598 GL nach 15 min Luftoxydation können z. B. die Konjuensäuren enthaltenden Glyceride von Oiticicaöl, Holzöl und zum Teil auch von isomerisiertem Leinöl und von Ricinusöl getrennt werden, da sie an der Auftropfstelle verharren. Andererseits wandern Ricinolsäure enthaltende Glyceride bei unverzüglichem Entwickeln schneller als Leinöl und Sojaöl. Es sind daher folgende Trennungen von Ölen auf Papier möglich: *Ricinusöl von Leinöl, Sojaöl, Holzöl und Oiticicaöl*, und *Leinöl bzw. Sojaöl von Holzöl bzw. Oiticicaöl*, sowie ferner von deren Gemischen mit Ricinusöl. Bei Sojaöl-Leinöl- oder Holzöl-Oiticicaölgemischen gelingt die Trennung nicht. — 30 µg Ricinusöl neben 170 µg Leinöl oder 20 µg Holzöl neben 180 µg Leinöl werden noch deutlich getrennt. — Die Kennzeichnung der Glyceridflecken gelingt mit Kobaltacetatlösung und mit nach Trocknen des Papyrogramms anschließender Kontrastfärbung mit Eriochromcyanin. Auf capillaraktivem Papier (598 GL oder 2043b) werden bessere Ergebnisse durch Anfärben mit organischen Farbstoffen wie Rhodamin BW, Viktoriablau R, Spritgrün IV oder Nilblausulfat bzw. mit deren Kombinationen wie z. B. Rhodamin-Spritgrün (für Ricinusöl) erzielt.

K. Cruse.

Titrationen in nicht wäßrigen Lösungen. Ch. W. Pifer, E. G. Wollish und M. Schmall[2] weisen darauf hin, daß bei Titrationen in nichtwäßrigen Lösungen *eine schärfere Erfassung des Titrationsendpunktes durch Zugabe eines Überschusses an mischbarem Lösungsmittel mit niedriger Dielektrizitätskonstante* möglich ist. Z. B. gelingt die potentiometrische Bestimmung von *Natriumacetat* mit 0.1 n Perchlorsäurelösung in einem Gemisch von 5 ml Wasser und 45 ml Äthanol, die Titration

[1] Fette u. Seifen **55**, 85—90 (1953). Univ. Münster und Chem. Landes-Untersuchungsamt, Münster i. W.

[2] Analyt. Chemistry **25**, 310—314 (1953). Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N.J.

wird schärfer bei Ersatz des Äthanols durch p-Dioxan und weiter verschärft, wenn die Basizität der Probe durch Anwendung von Eisessig statt Wasser erhöht wird. — In p-Dioxanlösung können schwache Basen, z. B. *Theophorin*tartrat (2-Methyl-9-phenyl-2,3,4,9-tetrahydro-1-pyridin) noch mit 0,01 n $HClO_4$-Lösung scharf titriert werden. [Man löst in sehr wenig (1 ml) Wasser oder Eisessig und vermischt mit 50 ml Dioxan.] In Chloroformlösung sind sogar noch scharfe Titrationen mit 0,001 n $HClO_4$-Lösung möglich. — Bei zweisäurigen Basen, z. B. *Chinin* in Chloroform zeigt die Titrationskurve zwei Potentialsprünge. — Werden zwei Basen nebeneinander titriert, so ist der Verbrauch an Säure additiv; wenn also die Menge der einen bekannt ist, kann die andere errechnet werden. - Die Gesetzmäßigkeiten gelten auch für visuelle Titrationen mit Farbstoffindicatoren. Man löst z. B. *3-Pyridylcarbinoltartrat* (*Roniacol*) in wenig Wasser, verdünnt mit dem 50fachen Volumen p-Dioxan und titriert mit 0,1 n Perchlorsäurelösung in p-Dioxan gegen Methylrot als Indicator. Wird das Salz in wenig Eisessig gelöst und die Lösung mit Benzol verdünnt, so kann selbst mit 0,0008 n $HClO_4$-Lösung in p-Dioxan (Kristallviolett als Indicator) titriert werden. - Analog können schwache Säuren oder saure Salze mit Lithium- oder Natriummethylat bei Verwendung eines geeigneten Indicators, z. B. Thymolblau, titriert werden, wenn man in einer kleinen Menge einer organischen Base (Dimethylformamid, Pyridin o. dergl.) löst und mit einem großen Überschuß eines unpolaren Lösungsmittels (Benzol) verdünnt. Man arbeitet in diesen Fällen unter Ausschluß von CO_2. G. Denk.

O. Tomíček und M. Zukriegelová[1] stellten Untersuchungen über die *Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid* in Eisessiglösung mit Eisessiglösungen von Quecksilber(I)-, Blei- oder Thallium(I)-acetat an. In Ergänzung früherer Arbeiten[2] stellten die Verf. fest, daß die Titration mit Quecksilber(I)-acetat außer potentiometrisch auch visuell mit dem Trübungsindicator Nitroprussidnatrium oder mit Diphenylcarbazon als Indicator (Farbumschlag von Rot in Blauviolett) erfolgen kann. Die Resultate sind zwar um 1,5—3% höher als die potentiometrisch gefundenen Werte, die Fehler fallen aber heraus, wenn die Titerstellung der Maßflüssigkeit unter den gleichen Bedingungen erfolgt wie die eigentliche Bestimmung. Mit Bleiacetat können Lithiumchlorid und -bromid in Eisessiglösung potentiometrisch unter Verwendung einer Indicatorelektrode aus Platin titriert werden, indem man die Bleiacetatlösung mit einer Spur Blei(IV)-acetat versetzt. Die Indicatorelektrode funktioniert dann ebenso wie die entsprechende Elektrode bei der bekannten Zinkbestimmung mit Cyanoferrat. Der Potentialsprung ist klein aber gut festzustellen, die Resultate sind um 2—3% niedriger als bei Anwendung der AgCl-Elektrode[2]. Zur visuellen Titration eignen sich außer dem früher angewendeten Phenosafranin auch Neutralrot (für Chlorid und Bromid), Thionin oder Safranin (nur für Bromid) als Indicatoren. Mit Thalliumacetatlösung können Chlorid, Bromid und Jodid nebeneinander potentiometrisch bestimmt werden. Man stellt 0,1 n Thalliumacetatlösung her durch Auflösen von 26,3433 g CH_3COOTl in warmem Eisessig und Verdünnen mit Eisessig zu 1 l. Die 0,01 n Lösung ergibt sich durch 10faches Verdünnen mit Eisessig. Als Indicatorelektrode dient eine Silber- oder Silberhalogenidelektrode. Die Titrationskurve eines Gemisches ungefähr gleicher Teile Lithiumchlorid, -bromid und -jodid zeigt in 0,01 n Lösung sehr deutlich ausgeprägt die den drei Halogeniden entsprechenden Potentialsprünge. Die Titrationsgenauigkeit beträgt etwa ± 0,5%. Chlorid und Bromid können auch visuell mit Neutralrot als Adsorptionsindicator titriert werden, für Bromid eignet sich auch

[1] Chem. Listy **46**, 263—267 (1952) [Tschechisch]. Univ. Prag.

[2] Tomíček, O., u. J. Valcha: Chem. Listy **44**, 283 (1950); vgl. diese Z. **137**, 215 (1952/53).

Thionin als Adsorptionsindicator (0,1 bzw. 0,05%ige Lösungen in Eisessig). Die Titrationsergebnisse weichen um 2—3% von den potentiometrisch gefundenen Werten ab. *Thallium* und *Quecksilber* können umgekehrt auch durch Titration mit LiCl- oder LiBr-Lösungen in Eisessig potentiometrisch an Silber- oder Silberhalogenidelektroden in 0,01 n Lösungen titriert werden. Die Potentialsprünge betragen für HgCl etwa 140 mV, für HgBr etwa 250 mV, für TlCl etwa 50 mV, für TlBr etwa 125 mV.

O. Tomíček, A. Stodolová und M. Herman[1] prüften die *Möglichkeiten reduktometrischer Bestimmungen in wasserfreier Essigsäure*. Als Reduktionsmittel diente besonders die verhältnismäßig beständige 0,05 *n Natriumdithionitlösung* (2 g $Na_2S_2O_4$ in 4 ml 50%iger Essigsäure gelöst und mit Eisessig auf 500 ml aufgefüllt). Bei der potentiometrischen Titration von *Brom*, *Chromsäure*, *Kaliumpermanganat* oder *Jodmonochlorid* in Eisessiglösung stellen sich die Potentiale bei Raumtemperatur — bei Chromsäure besser bei 70° C — rasch ein und sind besonders bei Chromsäure und Permanganat durch beträchtliche Potentialsprünge am Titrationsende ausgezeichnet. Permanganat muß unter Zugabe von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure auf je 10 ml Lösung titriert werden. In allen Fällen entspricht 1 Mol Dithionit 4 Äquivalenten Oxydationsmittel, das Dithionit wird also zu je 1 Mol Sulfit und Sulfat oxydiert. Jodmonochlorid geht bei der Reaktion in Jod über. Trotz des kleinen Potentialsprungs ist es auf 0,5% genau zu erfassen. *Bromat*, *Jodat* und *Chloramin T* oxydieren Dithionit quantitativ zu Sulfat (1 Mol Dithionit entspricht 6 Äquivalenten). Bromat kann bei Raumtemperatur in reiner Essigsäure oder bei 70° C unter Zusatz von Natriumacetat titriert werden. Jodat gibt nur unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure einen glatten Reaktionsverlauf, bei Chloramin T ist durch Zusatz von etwa 1 ml 6 n Schwefelsäure für andauernd saure Reaktion der Lösung zu sorgen (Kristallviolett zeigt grüne Farbe) und bei 50° C zu titrieren. — Mit 0,05 n *Vanadylacetatlösung* als Reduktionsmittel hergestellt durch Erhitzen von Vanadin(V)-oxyd mit Oxalsäure und Eisessig auf 70° C bis zum Rauchen der Essigsäure und darauffolgendem Auffüllen mit Eisessig, kann man unter anderem *Bleitetraacetat* und *Permanganat* titrieren. — *Mit dem schwächeren Reduktionsmittel Arsentrichlorid* gelingt die Titration von *Brom*, *Bleitetraacetat* und *Jodmonochlorid*, im letzten Falle unter Zusatz von Natriumacetat, bei 20° C auf 1% genau. — *Brenzcatechin* reagiert nur in Gegenwart von 2 ml 2 m Natriumacetatlösung je 10 ml Lösung bei gewöhnlicher Temperatur als schwaches Reduktionsmittel. Zur Titerstellung der Lösung eignet sich *Bleitetraacetat*. — Das in Eisessig wenig lösliche *Zinn(II)-chlorid* löst man in Salzsäure und füllt mit Eisessig auf das gewünschte Volumen auf. Die Lösung wirkt als starkes Reduktionsmittel.

O. Tomíček und P. Vidner[2] führten *Neutralisationstitrationen in wasserfreier Ameisensäure* aus. Die 98,5%ige Ameisensäure des Handels wurde durch Zusatz von Essigsäureanhydrid von Wasser befreit. Man kann in dieser Lösung acidimetrische Bestimmungen potentiometrisch mit der Chinhydron- oder Wasserstoffelektrode, oder visuell mit Indicatoren wie Malachitgrün, Gentianaviolett, Safranin oder Orange I durchführen. Maßflüssigkeit ist meist 0,1 n Perchlorsäurelösung in Ameisensäure. Beispiele für titrierbare Substanzen sind *Harnstoff*, *Pyridin*, *Sulfapyridin*, *Betain*, *8-Oxychinolin*, *Anilin*, *Ephedrin* und *Coffein*. — In *wasserfreiem Pyridin*[3] kann man *Chlorsäure*, *Ameisensäure*, *Benzoesäure* mit 1 n Diäthanolaminlösung, 1 n Piperidinlösung oder 0,5 n Ammoniaklösung mit Hilfe der Glaselektrode potentiometrisch oder visuell mit Bromthymolblau als Indicator titrieren. *Phenol*

[1] Chem. Listy **47**, 516—520 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.
[2] Chem. Listy **47**, 521—525 (1953).
[3] Tomíček, O., u. S. Křepelka: Chem. Listy **47**, 526—530 (1953).

und *Barbitursäure* reagieren für die direkte Titration zu langsam. Man läßt in diesen Fällen mehrere Proben mit steigenden Laugenmengen 48 Std stehen und mißt dann die Potentiale. Geringe Mengen Wasser führen in allen angeführten Lösungsmitteln zu starken Potentialänderungen. H. KURTENACKER.

Titrationen protonenloser Säuren in Thionylchlorid als Lösungsmittel beschreiben ESTHER B. GARBER, L. E. D. PEASE jr. und W. F. LUDER[1]. Als Indicatoren wurden Kristallviolett und Malachitgrün verwendet. $SnCl_4$, $AlCl_3$ und $AlBr_3$ ließen sich gut mit Pyridin, $AlBr_3$ auch mit Chinolin bestimmen. Auch konduktometrische Titrationen von z. B. $SnCl_4$ mit Benzophenon lassen sich ausführen. 1 Mol $SnCl_4$ verbraucht 2 Mole Pyridin oder Benzophenon. 1 Mol $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ verbraucht 1 Mol Pyridin oder Chinolin. K. BRODERSEN.

J. S. FRITZ und R. T. KEEN[2] zeigen, daß die meisten *Phenole mit negativen Substituenten* in o- oder p-Stellung so starke Säuren sind, daß sie in Dimethylformamid gegen Azoviolett als Indicator titriert werden können. *Unsubstituierte* und *alkyl-* oder *arylsubstituierte Phenole und Naphthole* sind zu schwach sauer, um auf Azoviolett anzusprechen. Sie können aber in Äthylendiamin mit o-Nitroanilin als Indicator titriert werden. *Ausführung.* Man gibt zwei Tropfen einer gesättigten benzolischen Lösung von Azoviolett zu etwa 20 ml Dimethylformamid und neutralisiert die sauren Verunreinigungen mit einer Kaliummethylatlösung (siehe unten). Dann fügt man das zu bestimmende Phenol hinzu und titriert ebenso auf ein klares Blau. Für die zweite Titration gibt man 2 Tropfen der 0,15%igen Lösung von o-Nitranilin in Benzol zu etwa 25 ml Äthylendiamin und titriert mit Kaliummethylatlösung auf rot. In diese Lösung bringt man rasch das Phenol und titriert ebenso bis zum Umschlag von gelb nach orangerot. Die Kaliummethylatlösung wird nach dem gleichen Verfahren gegen Benzoesäure eingestellt. Liegen neben *Phenol noch Carbonsäuren* vor, so ist es oft möglich, beide nebeneinander zu bestimmen. Man löst die Probe in 30—40 ml Aceton oder Acetonitril, gibt 2 Tropfen p-Oxyazobenzol (0,2 g in 100 ml Benzol) hinzu und titriert mit 0,1 n Kaliummethylatlösung auf gelb, wodurch die Carbonsäuren erfaßt werden. Dann bestimmt man nach der oben beschriebenen Methode mit o-Nitranilin als Indicator den Verbrauch an Lauge für Phenol + Carbonsäure. Aus der Differenz der beiden Titrationen erhält man den Gehalt an Phenol. *Zur Darstellung der Kaliummethylatlösung* trägt man etwa 4 g metall. Kalium in eine Mischung von 20 ml Methanol und 50 ml Benzol ein, gibt so lange Benzol hinzu, bis die Lösung trüb wird, nimmt die Trübung mit Methanol wieder weg, fügt wieder Benzol bis zur Trübung hinzu usw., bis das Volumen 1 l beträgt und eine klare Lösung vorliegt.

p-Aminosalicylsäure und ihr Natriumsalz können nach A. Q. BUTLER und J. C. RAMSEY jr.[3] in wasserfreiem Eisessig mit Überchlorsäure, gelöst in Eisessig, titriert werden. Der Äquivalenzpunkt wird potentiometrisch mit Hilfe einer Glas- und einer Kalomelelektrode bestimmt. Eine Strombrücke, die mit einer Lösung von 3% Agar-Agar in gesättigter KCl-Lösung gefüllt ist, bewirkt die Trennung zwischen dem wäßrigen und dem nichtwäßrigen Medium. Der Endpunkt wird schärfer, wenn gegen Ende der Titration Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt wird. - *Ausführung.* Zur Probe (0,3—0,6 g) gibt man so viel 0,1 n Überchlorsäure, gelöst in Eisessig, daß etwa 90% davon neutralisiert sind. Man rührt bis der Niederschlag gelöst ist, gegebenenfalls muß gelinde erwärmt werden. Dann fügt man 70 ml CCl_4 hinzu, rührt bis sich

[1] Analyt. Chemistry **25**, 581—583 (1953). Northeast. Univ. Boston, Mass. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 179—181 (1953). State College, Ames, Iowa, und Keystone Oil refining Co., Detroit, Mich. (USA).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 338—339 (1953). Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo. (USA).

der Niederschlag zusammenballt und titriert zu Ende. 1 ml 0,1 n $HClO_4$-Lösung entspricht 0,0153 g p-Aminosalicylsäure bzw. 0,008756 g des Natriumsalzes.

G. Denk.

Ausgehend von dem praktischen Problem der *Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure in Eisessig*, welches beim Studium der Nitrifizierung von Holz durch tropfenweises Zugeben dieser Säure entsteht, haben Ph. Traynard und A. Robert[1] eine Messung des p_H-Wertes versucht. Das in Eisessig suspendierte Holz absorbiert die starke Säure, und es handelt sich um die Bestimmung der übrigbleibenden starken Säure. Da ihre Menge sehr klein ist, kommt die übliche acidimetrische Arbeitsweise nicht in Frage. Durch die Bildung von organischen Verbindungen (Phenolen) sind auch colorimetrische Verfahren von vornherein aussichtslos. Für die p_H-Messungen wurde eine Vergleichskurve ermittelt, die es gestattet festzustellen, ob und inwieweit die starke Säure nicht absorbiert wird. Die theoretische Ableitung dieser Kurve und ihre experimentelle Bestätigung können hier nicht näher ausgeführt werden.

A. Schleicher.

Ionenaustausch. *Die Anwendung des Verfahrens auf Lösungen, die Oxydationsmittel enthalten,* ist nach N. Hartler und O. Samuelson[2] bei Benutzung von Dowex 50-H möglich. Während Harze vom Phenol-Typus leicht oxydiert werden[3], bleibt ein mit Wasserstoff-Ionen gesättigter Kationenaustauscher vom Typus eines sulfonierten Kohlenwasserstoffs bei Lösungen von Bromaten, Jodaten, Perjodaten, Chromaten und Molybdaten unverändert. Permanganatlösungen werden aber doch etwas reduziert, so daß das Verfahren für quantitative Trennungen bei Permanganatlösungen unbrauchbar ist.

Zur Bestimmung von Aluminium in Zirkonium verwenden H. Freund und F. J. Miner[4] ein Ionenaustauschverfahren, in welchem das Zirkonium in einer Lösung in 0,06 m Salzsäure und 0,8 m Flußsäure von einem Anionenaustauscher (Dowex 1) ausgetauscht wird, während das Aluminium die Säule passiert. Der Austauscher (Korngröße 200 –400 Maschen) wird durch Waschen mit 3 n Salzsäure in die Cl-Form übergeführt; er befindet sich in einer Menge von 30 g in einem Kunststoffrohr von etwa 15 mm Durchmesser. Das Auslaufrohr der Säule aus Kunststoff mündet in ein Polyäthylengefäß, das sich in einer Absaugvorrichtung zur Einregelung der Durchlaufgeschwindigkeit befindet (Zeichnung im Original). Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 ml/min wird 1 g Zr in 100 ml Lösung sicher gebunden, während Al vollständig durchläuft. *Vorschrift.* 1 g met. Zirkonium oder die äquivalente Menge Zirkonoxychlorid wird in einer Platinschale mit 15—20 ml Wasser bedeckt. Es werden vorsichtig 3 ml 48%ige Flußsäure und nach der Auflösung 2 ml 3 n Salzsäure zugefügt. Die zu 100 ml ergänzte Lösung kommt auf die Säule. Diese wird nach dem Austausch mit 250 ml der Säuremischung (0,06 m Salzsäure — 0,8 m Flußsäure) Al-frei gewaschen. Das Zirkonium wird dann mit 3 n Salzsäure eluiert. Zur Bestimmung des Aluminiums im Durchlauf wird dieser in einer Platinschale mit 5 ml Perchlorsäure bis zum Rauchen eingedampft. Der mit 50 ml aufgenommene Rückstand wird in einem Scheidetrichter mit 4 ml 1%iger Kupferronlösung und 15 ml Chloroform von Eisen befreit. Die wäßrige Phase wird nach dem Filtrieren weitgehend eingedampft und der Rückstand mit Salpetersäure, Salzsäure und Perchlorsäure erhitzt. Schließlich wird das Aluminium photometrisch mit Hilfe

[1] Bull. Soc. chim. France **1952**, 743—745. Fac. des Sciences, und Lab. de l'Ecole Franç. de Papeterie, Grenoble (Frankreich).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 130—133 (1953). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg (Schweden).

[3] Vgl. diese Z. **133**, 209 (1951).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 564—567 (1953). Oregon State College, Corvallis, Ore.

von Aurintricarbonsäure bestimmt. Außer Eisen(III) können auch Zinn(IV) und Vanadium(V) stören. Diese Elemente müssen also entfernt werden. Das Verfahren ist erprobt worden von etwa 40 mg bis 10 µg Al, wobei die größeren Mengen gravimetrisch mit Oxin bestimmt werden. Um hierbei Spuren von Fluorid, die beim vorhergehenden Abrauchen der Lösung mit Schwefelsäure nicht entfernt werden, unschädlich zu machen, werden 8—10 g Borsäure zu 150 ml Fällungslösung zugefügt. R. Klement.

Über ein Verfahren der Molybdänbestimmung in Eisen-Chrom-Molybdänlegierungen unter Anwendung von Kationenaustauschern berichten F. M. Šemjakin, I. P. Charlamov und E. S. Micelovskij[1]. Es wird in Anlehnung an die Methode von Usatenko und Dacenko mit Sulfokohle Marke K gearbeitet. Die Austauschersäule besteht aus einer 100 ml-Bürette, auf deren Boden Glaswolle gebracht wird. Die Bürette wird auf $^3/_4$ ihres Volumens mit Wasser gefüllt und danach werden 60 ml feuchte Sulfokohle eingefüllt. Es ist darauf zu achten, daß die Sulfokohle keine Luftbläschen enthält, welche den Durchlauf der Lösung durch den Adsorbenten erschweren können. — *Ausführung.* Man löst 0,2 g Legierung in 30 ml Salzsäure (1:1), gibt zum Schluß 1—2 ml Salpetersäure (1,4) zu, dampft bis zur pastenähnlichen Konsistenz ein, gibt 7 ml Salzsäure (1,19) zu, erwärmt leicht und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. Die Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min über Sulfokohle geleitet bis zur vollständigen Absorption von Molybdän. Der Sorbent wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion des Filtrates gewaschen. Durch das gewaschene Filter wird dann 3%ige Natronlauge geleitet. Molybdän wird zu Beginn als Molybdänblau bei p_H 2,5—3,0 ausgeschieden, bei alkalischer Reaktion wird das Filtrat gelb, wobei über der Sulfokohlenschicht 2—3 ml Lauge verbleiben müssen. Die Kolonne wird nun 4mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, die vereinten Lösungen werden mit konz. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, weitere 3 ml der gleichen Säure werden im Überschuß zugegeben und danach wird soviel 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zugegeben, daß nach Erreichen der beständigen Rosafärbung 2—3 Tropfen im Überschuß vorhanden sind. Man engt die Lösung auf 60—70 ml ein, gibt 5 ml konz. Schwefelsäure zu, kühl ab, reduziert im Jones-Reduktor und titriert die reduzierte Molybdänlösung mit 0,05 n Permanganatlösung. — Die Methode gibt Werte, die mit den Ergebnissen der Bleimethode gut übereinstimmen; die Differenz beträgt —0,08 bis —0,25%. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Kupfer in Mineralölen mit Hilfe des Ionenaustausches geben H. Buchwald und L. G. Wood[2] folgende *Vorschrift*: Zeo-Karb 215 in einer Schicht von 30 cm Höhe und 1 cm Durchmesser wird mittels 10%iger Schwefelsäure in die H-Form verwandelt. Nach dem Auswaschen mit Wasser (bis zu dessen p_H 4) werden 60 ml 2-Propanol durch die Säule gegeben. 10 g Öl werden mit dem gleichen Raumteil 2-Propanol verdünnt, und diese Lösung wird durch die Säule filtriert. Das Lösegefäß wird mit 2-Propanol gespült, das ebenfalls auf die Säule gebracht wird. Diese wird dann noch mit 2-Propanol gewaschen, bis etwa 80 ml Lösung erhalten sind. Falls sich ein Öl nicht vollständig mit 2-Propanol mischt, wird eine zur völligen Lösung gerade ausreichende Menge Benzol hinzugefügt. Der Austauscher, der das Kupfer gebunden hat, wird mit Wasser (etwa 60 ml) ausgespült, das ebenso wie die durchgelaufene Öl-Propanol-Lösung weggeschüttet wird. Durch 60 ml 10%ige Schwefelsäure, gefolgt von 20 ml Wasser, wird das Kupfer innerhalb von 15 min eluiert. Die Lösung wird auf 20 ml eingedampft und in einen Meßkolben (100 ml) gebracht. Das Eindampfgefäß wird mit 20 ml Ammoniumcitratlösung (500 ml

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **1950**, H. 9, 1124 [Russisch].

[2] Analyt. Chemistry **25**, 664—665 (1953). Manchester Oil Refinery, Ltd., Manchester (England).

Ammoniaklösung (D 0,880) und 500 g Citronensäure werden zu 1 l gelöst) und dann mit 20 ml 20%igem Ammoniakwasser ausgespült. Die Spülflüssigkeiten werden in den Meßkolben gefüllt, der hierbei gekühlt wird. Dann wird eine solche Menge Ammoniaklösung (0,880) zugesetzt, daß der p_H-Wert der Mischung über 9 steigt. Nach Zusatz eines Schutzkolloids (0,5%ige Lösung von Akaziengummi) und Auffüllen auf 100 ml wird das Kupfer mittels Natriumdiäthyldithiocarbaminats gegen bekannte Lösungen photometriert. Ein etwaiger Kupfergehalt der Schwefelsäure muß durch eine Blindbestimmung ermittelt und vom Ergebnis subtrahiert werden. Eisen wird durch das zugefügte Citrat komplex gebunden und unschädlich gemacht. Kobalt, Nickel und Wismut in Mengen, die diejenige des Kupfers übersteigen, stören. Das Verfahren ist brauchbar für Mengen von 1–57 mg Kupfer l mit einer Genauigkeit von 0,05 mg l. Wenn kleinere Kupfermengen bestimmt werden müssen, wird die Einwaage entsprechend vergrößert. Das Verfahren ist den bekannten Veraschungsverfahren wegen seiner Einfachheit und Schnelligkeit bei gleicher Genauigkeit überlegen.

Zur Anwendung von Ionenaustauschharzen zur Analyse von unlöslichen Stoffen macht G. H. Osborn[1] einige Angaben. Nach der Beobachtung, daß *Bleiacetylsalicylat* und *Bariumsuccinat* durch Schütteln mit einer wäßrigen Suspension eines Kationenaustauschers in der H-Form vollständig zerlegt werden, so daß die freien Säuren in der wäßrigen Lösung nach der Filtration vom Austauscher titriert werden können, wurden erfolgreiche Versuche zum Aufschluß von *Bariumsulfat* ausgeführt. 250 mg $BaSO_4$ werden in einer Flasche mit 100 ml Wasser (70° C) und 10 g Kationenaustauscher 12 Std lang geschüttelt. Hierbei wird die Temperatur durch Bestrahlung mit einer Infrarotlampe zwischen 80 und 90° C gehalten. Die frei gewordene Säure ist der angewandten $BaSO_4$-Menge äquivalent. *Strontiumsulfat* wird unter gleichen Bedingungen innerhalb von 20 min aufgeschlossen[2]. — Auch *schwer lösliche Fluoride* (NaF) und *Borofluoride* (des Na und K) werden untersucht, diese jedoch in Lösungen nach der Säulentechnik. Hierbei werden Gefäße aus Kunststoff („Polythene") benutzt. Zur Untersuchung von Natriumfluorid läßt man z. B. die Lösung von 0,2 g Probe in 100 ml Wasser durch die Kationenaustauschersäule laufen, wäscht mit 100 ml Wasser nach und titriert das in einem Polythene-Kolben aufgefangene Eluat unmittelbar mit 0,1 n Lauge gegen Phenolphthalein als Indicator. — Bei der Benutzung von Anionenaustauschern müssen diese gepulvert werden, so daß sie ein 200 Maschensieb passieren. Im Durchlauf kann das Alkalihydroxyd titriert werden. R. Klement.

Zur Bestimmung von Sulfat kann nach Y. Yoshino[3] die Tatsache dienen, daß frisch gefälltes Bariumsulfat bei *Behandlung mit einem Gemisch von Anionen- und Kationenaustauschern* (in der Na- bzw. Cl-Form) in Lösung geht, indem die Ba^{++} und SO_4^{--}-Ionen an den Austauschern festgehalten und die äquivalenten Mengen Na^+ und Cl^- abgegeben werden[4]. — *Ausführung.* Als Kationenaustauscher kann

[1] Analyst (London) **78**, 220—221 (1953). Cherry Tree Cottage, Merley, Poole, Dorset (England).

[2] Es sei darauf hingewiesen, daß O. Samuelson (Svensk kem. Tidskr. **57**, 163 [1945]; vgl. diese Z. **133**, 205 [1951]) unlösliche Phosphate in analoger Weise aufgeschlossen hat. Außerdem hat derselbe Verf. (Dissertation Stockholm 1944, S. 75 u. 78) Calciumcarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Zinksulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst. — Über den Aufschluß von $BaSO_4$ vgl. auch Y. Yoshino: Sci. Papers Coll. General Educat. Univ. Tokyo **3**, 19 (1953); vgl. folgendes Referat.

[3] Sci. Papers Coll. General Educat. [Tokyo] **3**, 19 (1953). Univ. Tokyo.

[4] Vgl. Honda, M., Y. Yoshino und T. Wabiko: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **73**, 348 (1952); **74**, 373 (1953).

Amberlite IR-120, als Anionenaustauscher Amberlite IRA-410 dienen. Beide werden auf eine Korngröße 50—100 mesh gebracht und durch Behandeln mit 2 n NaCl-Lösung in die Na^+- bzw. Cl^--Form gebracht. Man wäscht mit CO_2-freiem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion im Filtrat und trocknet an der Luft oder im Exsiccator. Zur Sulfatbestimmung fällt man in üblicher Weise aus heißer schwach salzsaurer Lösung mit $BaCl_2$-Lösung, filtriert nach einstündigem Stehen in der Wärme in ein Glasfilter 11 G4 und wäscht mit kaltem Wasser chlorfrei. Dann schließt man den Hahn im Saugrohr, bringt 25 ml Wasser und etwa das 5fache des SO_4-Gewichtes an Austauschergemisch (auf 1 Teil Kationen- 1—3 Teile Anionenaustauscher) in den Tiegel, rührt mechanisch und erhitzt in einem Heißwassertrichter auf 80—90° C (Abbildung der Vorrichtung im Original). Nach 20 min wird die Flüssigkeit abgesaugt und die Behandlung mit jeweils frischen 25 ml Wasser 3—4mal wiederholt, nämlich bis die Flüssigkeit klar erscheint und zur Sicherheit noch ein weiteres Mal. Im Filtrat wird schließlich die Chloridmenge durch Titration nach Mohr bestimmt. — Das Verfahren gab in K_2SO_4-Lösungen sowie bei der SO_4-Bestimmung in einem *Thermalwasser* und in einem *Mineral* (*Jarosit*) gute Resultate. (Fehler —0,7 bis +1,5% bei Anwendung von 0,5—2 m Äquiv. Sulfat.) Schwierigkeiten kann die Feststellung der vollständigen Auflösung des Niederschlages bereiten. H. Kurtenacker.

Eine Übersicht über die Anwendung von *Ionenaustauschharzen in der organischen Analyse* gibt L. Saunders[1]. Nach einer allgemeinen Kennzeichnung der Austauscher und einer Aufzählung wichtiger physikalisch-chemischer Studien an ihnen werden Beispiele für die Anwendung in der organischen Analyse gebracht. Behandelt werden: Vollständige Entfernung kleiner Ionen aus einer Lösung, Ersatz der Kationen bzw. der Anionen in einer Lösung durch Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen, Bindung eines zu bestimmenden Stoffes an einen Austauscher und (nach dem Auswaschen des Harzes) quantitative Elution. Aus der letzten Gruppe sei hingewiesen auf die Bestimmung von Zuckern[2], von Aldehyden und Ketonen[3] und von Alkaloiden[4]. Die zukünftige Ausbreitung der Anwendung der Harzaustauscher in der organischen Analyse könnte durch ihre Hersteller dadurch gefördert werden, daß diese die Austauscher in Form feiner Pulver mit einem mittleren Korndurchmesser von 70 μ lieferten. An solchen feinen Teilen gingen Bindung und Austausch organischer Ionen schneller vor sich.

Die Mikroanalyse von 46 Salzen durch Ionenaustausch organischer Säuren oder Basen beschreiben C. H. van Etten und Mary B. Wiele[5, 6]. Sie verwenden eine Säule von 8 mm äußerem Durchmesser mit einer Schicht von etwa 4 cm Austauscher (Dowex 50-H). Die Bestimmung erfolgt durch Titration mit 0,01 n Natronlauge gegen einen Kresolrot-Thymolblau-Mischindicator in CO_2-freier Atmosphäre mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 99,87%.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 569—579 (1953). Univ. London.

[2] Khym, J., und G. Zill: J. Amer. chem. Soc. **74**, 2090 (1952).

[3] Gabrielson, G., und O. Samuelson: Svensk. kem. Tidskr. **62**, 214 (1950). vgl. diese Z. **138**, 190 (1953).

[4] Jindra, A., u. Mitarb.: J. Pharmacy Pharmacol. **2**, 361 (1950); **3**, 344 (1951); **4**, 645 (1952); vgl. diese Z. **134**, 397 (1951 52); **135**, 292 (1952); **139**, 433 (1953).

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1109—1111 (1953). North. Region. Res. Lab., Peoria, Ill. (USA).

[6] Vgl. auch O. Samuelson: Teknisk Tidskr. **76**, 561 (1946); O. Samuelson: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, Stockholm und New York 1952, S. 81; Wiesenberger, E.: Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta **30**, 176 (1942); vgl. diese Z. **133**, 207 (1951).

Zur Bestimmung von Histamin in Plasma und Blutserum benutzt A. SCHWARTZ[1] *Na-Permutit* (Permutit A.G., Berlin-Schmargendorf). 10 ml Serum werden auf das 50fache verdünnt und $^3/_4$ Std lang in einer Schüttelbirne (Zeichnung im Original) mit $^1/_2$ g Permutit geschüttelt. (Zur Vorbereitung des Permutits wird er mit 10%iger NaCl-Lösung 24 Std stehen gelassen und erschöpfend ausgewaschen.) Das vom Permutit gebundene Histamin wird durch dessen Behandlung mit 1,5 ml, 1 ml und 1 ml gesättigter NaCl-Lösung eluiert. Nach dem Auswaschen mit 1 ml destilliertem Wasser wird die gesamte Lösung mit 150 mg Soda versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abzentrifugiert, die klare Lösung in einen kleinen ERLENMEYER-Kolben abgegossen, das Zentrifugenglas mit 1 ml Wasser ausgespült und die Lösung einige Minuten gekocht. Nach dem Zentrifugieren wird die Lösung zu 6 ml aufgefüllt. Das Histamin wird nach PAULY durch Versetzen mit Diazobenzolsulfosäure und Messen der roten Farbe bestimmt.

A. JINDRA und O. MOTL[2] geben eine zusammenfassende Darstellung des Gebrauchs von *Ionenaustauschern in der Pharmazie*. Nach einem Überblick über Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten behandeln sie pharmazeutisch-chemische Fragen, insbesondere die Bestimmung von Alkaloiden[3]. Nach einem Seitenblick auf den Gebrauch von Ionenaustauschern in der Therapie sprechen die Verf. die Hoffnung auf eine umfangreichere Anwendung der Austauscher in verschiedenen Gebieten der Pharmazie aus, z. B. bei der Zubereitung, Isolierung, Reinigung oder Kontrolle von Arzneimitteln.

Vorschriften zur Bestimmung von Alkaloiden (speziell Chinin) teilen J. BÜCHI und F. FURRER[4] mit. Aus zahlreichen Vorversuchen mit Chiniumchlorid an verschiedenen *Kationenaustauschern* kommen die Verf. zu dem Ergebnis, daß Amberlite IR 120 und Dowex 50 für den Austausch von Kationen von der Größenordnung des Chinins nicht geeignet sind, daß Amberlite IRC 50 nur ungenügend austauscht, daß jedoch *Duolite* C 10 sehr gut brauchbar ist, und daß die Rückgewinnung des Chinins am zweckmäßigsten mit einer 10%igen Lösung von Ammoniak in Äthanol[5] erfolgt. — *Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes von Extractum Cinchonae Pharm. Helv. V und Cortex Cinchonae Pharm. Helv. V.* 1. *Vorbereitung der Ionenaustauschersäule.* Ein Glasrohr (0,8 · 30 cm) wird unten mit einer Glasfrittennutsche G 1 (1,4 cm Durchmesser) mittels eines Gummischlauches verbunden. An das Auslaufrohr der Nutsche ist ein Hahn mit Auslaufspitze angeschmolzen. Auf die Säule wird ein Trichter von etwa 50 ml Inhalt aufgesetzt. Der Austauscher Duolite C 10 wird im Mörser zerkleinert und es wird eine Fraktion von 0,17—0,22 mm Korngröße ausgesiebt. Feinere Teilchen werden durch Dekantieren mit dest. Wasser abgeschlämmt. 3,3 g des lufttrockenen Austauschers werden über Nacht mit etwa 10%iger NH_4Cl-Lösung überschichtet und dann in die Säule gespült. Sie nehmen jetzt einen Raum von etwa 10 ml bei 20 cm Höhe ein. Zur Analyse von *Extractum C* werden 200 ml 10%ige NH_4Cl-Lösung durch die Säule fließen gelassen, die anschließend mit destilliertem Wasser ausgewaschen wird. Das Wasser wird dann mit 10 ml eines Gemisches von 22,5 T. Alkohol und 70 T. dest. Wasser verdrängt. Zur Analyse von *Cortex C.* wird der Austauscher in der Säule mit 50 ml 10%iger Salzsäure behandelt und mit Wasser säurefrei gewaschen. — 2. *Vorbereitung der Droge und Bindung des Alkaloids. a) Extractum C.* 0,3—1,0 g genau abgewogener Extractum C werden in 5—15 g des Alkohol-Wasser-

[1] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **34**, 835—838 (1952). Fac. de Méd., Straßburg.
[2] Pharmazie **8**, 547—555 (1953). Karls-Univ. Prag.
[3] Vgl. diese Z. **134**, 397 (1951/52); **135**, 292 (1952); **139**, 433 (1953).
[4] Arzneimittel-Forsch. **3**, 1—10 (1953). Pharm. Inst., Techn. Hochsch., Zürich.
[5] In der unten wiedergegebenen Vorschrift wird eine 5%ige Lösung verwendet!

gemisches gelöst und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1,5 ml/min durch die Säule filtriert. Das Lösegefäß wird einmal mit 10 ml Alkohol-Wassergemisch und dreimal mit je 10 ml dest. Wasser ausgespült und diese Waschflüssigkeit nebst 10 ml dest. Wasser, mit dem der Trichter gespült wird, durch die Säule filtriert. *b) Cortex C.* 0,5—1,0 g genau abgewogene Chinarinde werden in einem 50 ml-ERLENMEYER-Kolben mit einer Mischung von 2 ml konz. Ameisensäure und 15 ml dest. Wasser 30 min lang in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Der heiße Extrakt wird durch ein Papierfilter unmittelbar in den Trichter der Säule filtriert, und der Rückstand wird viermal mit je 20 ml heißer 2%iger Ameisensäurelösung ausgewaschen. Die Durchlaufgeschwindigkeit ist wie bei *a*. Zum Schluß wird die Säule noch dreimal mit je 10 ml dest. Wasser ausgespült. — 3. *Eluierung des Alkaloids.* Zur Entfernung adsorbierter Farb- und Harzstoffe werden 50 ml einer Eluierlösung (280 ml 25%iger Ammoniak und 30 ml 6 n HCl aufgefüllt zu 1 Liter) während 20—30 min durch die Säule fließen gelassen und diese sofort dreimal mit je 10 ml Wasser nachgespült. Das Wasser wird durch 5 ml Alkohol verdrängt. Alle diese Lösungen werden verworfen. Nun werden zur Eluierung des Alkaloids 50 ml einer alkoholischen 5%igen Ammoniaklösung in 20 min durch die Säule fließen gelassen, dann wird der Ablaufhahn für 15 min geschlossen. Anschließend läßt man noch einmal 50 ml Eluierlösung in der gleichen Zeit durchlaufen. Die Säule wird mit dest. Wasser ausgewaschen. — 4. *Bestimmung.* Das Eluat wird auf dem Wasserbade, dann im Vakuum vollständig eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in 10 ml Alkohol wird mit 10 ml frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser und 10 Tropfen Methylrot versetzt und mit 0,1 n Salzsäure bis zur Rotfärbung titriert. Nun verdünnt man mit 50 ml frisch ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, wobei die Farbe wieder in Gelb umschlägt, und titriert weiter bis zur Rotfärbung (Mikrobürette). 1 ml 0,2 n HCl ≙ 30,9 mg Alkaloid.

Die Bestimmung von Alkaloiden in Tabletten beschreiben F. O. GUNDERSEN, R. HEIZ und R. KLEVSTRAND[1] unter Benutzung früherer Erfahrungen anderer Autoren[2]. Eine Anzahl pulverisierter Tabletten mit einer Menge von etwa 0,5 mVal Alkaloidsalz werden in 10 ml 70%igem Äthanol aufgeschlämmt, und diese Suspension wird unmittelbar in bekannter Weise mit dem Austauscher (Dowex 2 OH-Form) behandelt. Das mit weiteren 40 ml erzielte Eluat wird titrimetrisch mit 0,1 n Salzsäure bestimmt gegen einen Blindwert von 50 ml 70%igem Alkohol (Bromphenolblau als Indicator). Salze von Morphin und anderen phenolischen Basen können nicht so bestimmt werden, weil sie als Anionen gebunden werden. Stoffe mit leicht hydrolysierbaren Gruppen, wie Neostigmin, Pilocarpin und Yohimbin werden teilweise auf dem Austauscher zurückgehalten. Amphetamin wird quantitativ nur aus einer größeren Menge Lösung und bei geringer Durchlaufgeschwindigkeit gebunden. Um Atropin auszuwaschen ist 96%iges Äthanol erforderlich. Gefärbte Lösungen müssen potentiometrisch titriert werden.

Trennungen von Sulfonamiden durch Ionenaustauschchromatographie beschreiben H. H. HUTCHINS und J. E. CHRISTIAN[3]. Die Verf. bedienen sich zur Untersuchung der Trennungsbedingungen der *tracer-Technik*. Sie ermitteln die Verteilungskoeffizienten für die Systeme Austauscher-Sulfonamide und untersuchen die Bedingungen

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 608—614 (1953). Univ. Oslo, Blindern (Norwegen).

[2] JINDRA, A., u. Mitarb.: J. Pharmacy Pharmacol. **2**, 361 (1950); **3**, 344 (1951); **4**, 645 (1952); vgl. diese Z. **134**, 397 (1951/52); **135**, 292 (1952); **139**, 433 (1953). BAGGESGAARD-RASMUSSEN, H., D. FUCHS u. L. LUNDBERG: J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 566 (1952); vgl. diese Z. **138**, 190 (1953).

[3] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 310—314 (1953). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

wie Austauschertype, -menge und -korngröße, Durchflußgeschwindigkeit, Eluierflüssigkeit usw. Als Austauscher kommen nur Kationenaustauscher in Betracht, weil die Sulfonamide basische Gruppen enthalten. Acetylderivate werden nicht ausgetauscht. Als Austauscher wird hauptsächlich Amberlite IR 120 H (p. a.) verwendet. Die Sulfonamide werden in soviel verdünnter Salzsäure gelöst, daß die Hydrochloride gebildet werden. Acetylverbindungen werden in einer Mischung aus 2 Tl. Äthanol, 1 Tl. 4 n Salzsäure und 1 Tl. Wasser gelöst. — *Trennung von Sulfanilamid und N^4-Acetylsulfanilamid.* 25 ml einer schwach sauren Lösung mit 105 mg Sulfanilamid und rund 68 mg Acetylsulfanilamid werden durch eine Säule (30 × 1,8 cm) filtriert. Es wird mit soviel destilliertem Wasser nachgewaschen, daß 500 ml Durchlauf gesammelt werden. In je 25 ml davon werden die beiden Komponenten bestimmt. Das Acetylderivat ist zu 100% anwesend, und das Sulfanilamid ist vollständig abwesend. Dieses wird vom Austauscher durch 1000 ml 4 n Salzsäure zu 99,07%, in einem zweiten Versuch zu 99,6% eluiert. *Trennung von Sulfanilamid und Sulfadiazin.* 25 ml Lösung mit rund 250 mg Sulfanilamid und 285 mg Sulfadiazin werden auf eine Säule (120 × 1,3 cm) mit einer 60 cm hohen Austauscherschicht von 40—60 Maschen Korngröße gebracht. Es wird mit Wasser nachgewaschen und mit 2 n Salzsäure eluiert. Es wird zuerst das Sulfanilamid eluiert (etwa 1000 ml), dann folgt das Sulfadiazin (etwa 3000 ml) (Elutionskurve, mit Hilfe von ^{35}S-markierten Sulfonamiden aufgenommen, im Orig.). Die Trennung ist quantitativ. — Die *Bestimmung von Sulfanilamid und Sulfadiazin in Tabletten* wurde nach der Herstellung der Lösung und Zusatz bekannter Mengen ^{35}S-markierter gleicher Stoffe in analoger Weise mit Ausbeuten von 99,6 bzw. 100,1% ausgeführt.

Eine Trennung von Purinen, Pyrimidinen, Aminosäuren und anderen N-haltigen Verbindungen aus Hydrolysaten von Bakterienzellen durch *Ionenaustausch-Chromatographie* mit Hilfe von Dowex 50-H (200—400 Maschen, 12% cross linked) beschreibt J. S. Wall[1]. Als Elutionsmittel dient Salzsäure in den steigenden Normalitäten von 1,5—6 n. Das Verfahren kann wohl in gewissen Fällen für analytische Zwecke angewendet werden. Es werden Mikrogrammengen von z. B. *Uracil* (Ausbeute 90%), *Thymin* (99,5), *Cytosin* (101), *Guanin* (98,5) und *Adenin* (100,5) getrennt. Angaben sind auch zu finden über *Xanthin, Hypoxanthin, Nicotinsäure, Asparaginsäure, Threonin, Serin, Glycin, Alanin, Glutaminsäure, Prolin, Leucin, Isoleucin, Methionin, Tyrosin, Lysin, Histidin, Arginin.* Einzelheiten mögen im Original nachgesehen werden.

Spezifisch wirkende Ionenaustauscher stellen N. Grubhofer und Lotte Schleith[2] her. 1. *Durch Kochen von Amberlite XE 64 mit Thionylchlorid-Pyridin* werden dessen Carboxylgruppen in Säurechloridgruppen verwandelt und dann z. B. mit *Chinin* über dessen sekundäre Hydroxylgruppe verestert. Dieses Veresterungsprodukt mit etwa 25% Chinin ist ein Anionenaustauscher mit optisch aktiven basischen Zentren, mit dessen Hilfe in einer 15 cm langen Säule eine Lösung von Mandelsäure in Chloroform in optische Antipoden gespalten wird. Die ersten Fraktionen enthalten optisch fast reine l(-)Mandelsäure. — 2. Durch *Diazotieren von Polyaminostyrol, Kupplung mit Proteinen* (in schwach alkalischem Milieu) und *Verschluß der überzähligen Diazogruppen mit β-Naphthol* entstehen Proteinharze, an die Fermente, z. B. Carboxypeptidase u. a., ohne Einbuße ihrer Aktivität gebunden werden können. In einer Carboxypeptidaseharz-Säule kann Chloracetyl-dl-Alanin in l-Alanin und Chloracetyl-d-Alanin übergeführt werden.

Analog bereitete Ionenaustauscher dürften für analytische Trennungen große Bedeutung erlangen. R. Klement.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 950—953 (1953). Univ. Madison, Wis. (USA).
[2] Naturwissenschaften **40**, 508 (1953). Inst. Virusforschung, Heidelberg.

Die Methode der thermometrischen Titration[1] haben H. W. Linde, L. B. Rogers und D. N. Hume[2] durch die Verwendung eines Wärmespeichers (thermistor) und eines Anzeigepotentiometers (recorder) bei strömendem Zufluß der Titerlösung zu einem automatischen Titrationsverfahren ausgestaltet.

In der bekannten Wheatstoneschen Brückenanordnung befinden sich außer den konstanten Widerständen und einem hochohmigen Potentiometer der Wärmesammler und an den Enden der beiden Diagonalen der viereckigen Anordnung einerseits eine konstante Stromquelle von 1,5 V und anderseits an der Stelle des sonst verwendeten Nullinstrumentes ein Anzeigepotentiometer, ein Leeds and Northrup Speedomax Modell G von 0 -2 mV. Der Wärmespeicher ist ein Western Electric Co. 14 B-Instrument von 2000 Ohm bei 25° C. Wenn der Stromkreis des Speichers mit dem des Anzeigegeräts verbunden ist, so wird dessen horizontale Bewegung eine Temperaturfunktion, und da diese Bewegung eine konstante ist (2,61 cm/min), so wird die vertikale zu einer solchen der Zeit. Die Konstanz des Flüssigkeitsstromes wird gewährleistet einmal durch die capillare Enge der Bürette und zweitens durch ihre große Höhe in Verbindung mit einer Mariotteschen Flasche. Ein Wassermantel sichert die Temperaturkonstanz des Titranten innerhalb $\pm$ 0,05° C. Eine Dewar-Flasche bildet das Titriergefäß, in welchem sowohl die Spitze der Bürette als auch die des Wärmespeichers enden. Zwischen beiden sorgt ein Glasrührer für schnelle und gleichmäßige Durchmischung. Der Arbeitsraum hatte eine kontrollierte Temperatur von 21 $\pm$ 2° C.

Ausgeführt wurden *Titrationen starker Basen* und *Säuren, schwacher Säuren* (*Essig-, Bor-, Phosphorsäure*), *schwacher Basen* (*Ammoniak, Pyridin*), und zwar nicht nur in Wasser, sondern auch in milchigen Gemischen von Wasser, Alkoholen, Weichmachungs- und Schmiermitteln und in dicken Aufschlämmungen von Filtrierpapier. Ferner wurden Na_2CO_3 neben NaOH und $AgNO_3$ mit Salzsäure mit befriedigender Genauigkeit titriert. Die untere Grenze bildet eine 0,002 n-starke Säure bzw. Base mit $\pm$ 2—3% Genauigkeit. Bei schwachen Säuren oder Basen muß deren Dissoziationswärme berücksichtigt werden. Im allgemeinen entwickeln schwache Sauren geringere Dissoziationswärmen als starke; eine Ausnahme macht die Flußsaure. Titrationen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln lassen sich thermometrisch gut durchführen, doch muß die Vermischungswärme berücksichtigt werden.

Bedingung für die Verwendbarkeit der Methode sind 1. große Reaktionsgeschwindigkeit, 2. gute und schnelle Vermischung der Reaktionspartner, 3. die Vermeidung von Wärmeverlusten durch Verdampfung bei zu kleinem Titrationsvolumen und 4. Temperaturgleichheit des Titranten und der zu titrierenden Ausgangslösung. Gleichwohl ist der Endpunkt der Titration einer 0,005 n NaOH-Lösung mit einer 0,1 n Salzsäure, welch letztere um 0,5° C wärmer ist, noch scharf zu erkennen. — Im Anhang wird eine Literaturzusammenstellung der bisher durchgeführten thermometrischen Titrationen gegeben. A. Schleicher.

Die p_H-Bereiche der Fällung von Oxinaten und Methyloxinaten einer Reihe von Metallen haben M. Borrel und R. A. Pâris[3] durch potentiometrische Verfolgung des Fällungsvorganges beim Neutralisieren der sauren Lösung mit Natronlauge bestimmt. Es werden folgende p_H-Werte angegeben (erste Zahl, Fällungsbeginn; zweite Zahl, vollständige Fällung): *Oxinate:* Zn (2,72; 4,5); Cd (4,25; 5,45);

[1] Mayr, C., und J. Fisch: diese Z. **76**, 418 (1929).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 404—407 (1953). Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 389—399 (1952). Fac. des Sci. und Fac. Libres, Lyon (Frankreich).

Mn (4,00; 6,4); Ni (3,44; 4,6); Co (3,36; 4,9); Mg (7,5; 8,5); Al (3,85; 4,7 [Wiederauflösung bei p_H 11,60]). *Methyloxinate:* Cu (3,15; 4,3); Zn (3,00; 5,3); Ni (4,55; 6,5); Mg (6,10; 8,7). Aus den Versuchsergebnissen werden die Löslichkeitsprodukte berechnet, die in Tab. 1 zusammengestellt sind:

Tabelle 1.

Kation	Löslichkeitsprodukte der Oxinate	der Methyloxinate	Kation	Löslichkeitsprodukte der Oxinate	der Methyloxinate
Mg^{2+}	$6{,}8 \cdot 10^{-12}$	—	Zn^{2+}	$3{,}2 \cdot 10^{-26}$	10^{-26}
Mn^{2+}	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$	$4{,}5 \cdot 10^{-19}$	Cu^{2+}	$5 \cdot 10^{-29}$	$4 \cdot 10^{-26}$
Cd^{2+}	10^{-19}	$2{,}5 \cdot 10^{-20}$	Al^{3+}	$5 \cdot 10^{-31}$	löslich
Co^{2+}	$2{,}5 \cdot 10^{-22}$	$1{,}4 \cdot 10^{-22}$	Tl^{3+}	$6{,}3 \cdot 10^{-38}$	—
Ni^{2+}	$5{,}6 \cdot 10^{-23}$	$6{,}3 \cdot 10^{-21}$			

A. Kurtenacker.

L. Serrano-Berges[1] bestimmte für eine Reihe von *Methyloxinaten* (2-Methyl-8-oxychinolaten) ebenfalls die p_H-Werte der Fällung und die Löslichkeitsprodukte. Außerdem stellt er die Löslichkeiten in Chloroform fest (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2.

Kation	p_H-Wert der Fällung	Löslichkeitsprodukt	Löslichkeit in $CHCl_3$ Mole/L	Kation	p_H-Wert der Fällung	Löslichkeitsprodukt	Löslichkeit in CHCl Mole/L
Cu^{2+}	2,60	$10^{-26,5}$	$10^{-0,88}$	Cd^{2+}	3,80	$10^{-21,7}$	$10^{-3,83}$
Fe^{3+}	2,84	$10^{-38,2}$	$10^{-1,07}$	Ni^{2+}	4,11	$10^{-20,5}$	$10^{-1,36}$
Zn^{++}	3,40	$10^{-23,2}$	$10^{-3,67}$	Mn^{2+}	4,8	$10^{-17,8}$	$10^{-3,09}$
Co^{++}	3,70	$10^{-22,1}$	$10^{-3,19}$	Mg^{2+}	7,6	10^{-12}	$10^{-2,53}$

Irmgard Schweitzer.

Über den qualitativen Nachweis derjenigen Elemente, die mit Morin intensiv grün fluorescierende Lösungen geben, macht V. Patrovský[2] genaue Angaben. — Zum Nachweis von *Beryllium* trennt man zunächst mit Lauge von Eisen, säuert das Be und Al enthaltende Filtrat mit Essigsäure schwach an und versetzt mit einigen Tropfen 0,3%iger alkoholischer Morinlösung. Verbleibt nach Zusatz von Komplexon III oder Natriumoxalat eine gelbgrüne Fluorescenz, so ist Be in einer Konzentration von mehr als 10^{-2} % (Empfindlichkeitsgrenze) anwesend. — *Aluminium* ergibt bis zu 10^{-4} % bei p_H 4,5 eine starke grüne Fluorescenz, die aber durch viele Anionen gestört wird. Zum Nachweis in Gemischen mit anderen Metallen trennt man zunächst mit Lauge, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und prüft mit Morin. Störend wirken unter diesen Umständen nur Beryllium, Gallium und Scandium. In Anwesenheit von Zink entfernt man dieses durch Abtrennung mit Ammoniak. — Zum *Gallium*nachweis trennt man zunächst Fe, Mn und Ti durch eventuell wiederholte Fällung mit Lauge. Im Filtrat kann man in seltenen Fällen Gallium unmittelbar nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Maskieren des Aluminiums mit hinreichender Menge Fluoroborat (3 g NaF, 1,8 g Borax, 5 ml Eis-

[1] An. Real. Soc. espan. Física Quím., Ser. B, 49, 417—426 (1953). Univ. Zaragoza.

[2] Chem. Listy 47, 676—679 (1953) [Tschechisch]. Metallforschungsinst. Panenské Břežany.

essig, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) nachweisen. Besser ist es, durch Sättigen des alkalischen Filtrates mit HCl-Gas NaCl und $AlCl_3$ auszufällen und auf Gallium im Filtrat zu prüfen. Man kann auch die ursprüngliche Probe 20% salzsauer machen und mit Äther ausschütteln. Gallium geht fast quantitativ in den Äther, nach dessen Verdampfen es nachgewiesen werden kann. 10^{-5}% Ga können auf diese Art neben der 10fachen Menge Fe und der 50fachen Menge Aluminium nachgewiesen werden. Es stören nur Indium und Scandium. – *Indium* wird nach teilweiser Trennung von anderen Elementen, vor allem von Eisen, Zink und Antimon in einem p_H-Bereich von 2,5—5,0 bis 10^{-5}% herab nachgewiesen. Man elektrolysiert die schwach saure Lösung und scheidet dadurch Cu, Pb, Bi und Sb, Tl und In ab. Man löst in Salzsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, entfernt den Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat, oxydiert und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird mit wenig Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natriumacetat versetzt und mit Morin geprüft. Wenn die Fluorescenz mit NaF nicht verschwindet, ist Indium vorhanden. — 0,15 mg *Germanium* in 100 ml können nachgewiesen werden, indem man aus 17—20%iger Salzsäure destilliert, das stark saure Destillat mit Morin versetzt und im ultravioletten Licht beobachtet, wobei Arsen nicht stört. — *Zinn* und *Antimon* ergeben in salzsaurer Lösung noch in 10^{-4}%iger Lösung grüne Fluorescenz, wobei diejenige von Antimon zum Unterschied von Zinn(IV) noch in 3 n Salzsäure bestehen bleibt. — Eine charakteristische gelbgrüne Fluorescenz entsteht in n-salzsaurer Lösung bei Anwesenheit von wenigstens 10^{-3}% *Thorium* und 10^{-4}% *Zirkon*. Da die Zirkonreaktion noch in 10 n Salzsäure dieselbe Empfindlichkeit hat, ist sie für Zirkon wie bekannt praktisch spezifisch. Phosphat und Fluorid stören. Salze der Wolfram-, Molybdän-, Vanadin- und Titansäure geben mit Morin Gelbfärbung, Eisen(III)-salze geben eine ähnliche Färbung wie mit Phenol. H. Kurtenacker.

Über die Verwendung von Kaliumperjodat als volumetrischem Reagens stellten B. Singh, A. Singh und R. Singh[1] weitere Versuche an[2]. Demnach können *Hg_2Cl_2, $SnCl_2$, As_2O_3, $N_2H_4 \cdot HCl$, KSCN und Brechweinstein* mit Kaliummetaperjodatlösung (KJO_4-Lösung) potentiometrisch titriert werden. Als Elektrode dient eine blanke Platinfolie, die über eine mit KCl-Lösung und Agar-Agar gefüllte Strombrücke mit einer Kalomelelektrode verbunden ist. In der Titrierzelle, die in einem Wasserbad von 20° C steht, wird die Substanz mit Wasser vermischt, mit so viel konz. Salzsäure versetzt, daß die Lösung daran 4—7 n ist und dann in CO_2-Atmosphäre unter mechanischem Rühren mit KJO_4-Lösung titriert. Bei allen Substanzen tritt am Äquivalenzpunkt ein scharfer Sprung der E.M.K. auf.

G. Denk.

Percuprimetrie[3]. Die bei Oxydation mit 0,1 n Kaliumkupfer(III)-perjodatlösung organischer Verbindungen auftretenden Abbauprodukte von *Glycerin, Mannit, Äthylenglykol, Glucose, Brenzcatechin, Colamin, Äthylendiamin, Glykolsäure, Glykokoll, Glycylglycin, Gelatine* und *Kalium-natriumtartrat* wurden von G. Beck[4] untersucht. Verbindungen, die an benachbarten C-Atomen Oxy- oder Aminogruppen enthalten, liefern als Spaltstücke Formaldehyd, der weiter zu Formiat oxydiert werden kann, bzw. Formamid. Auch *Kaliumnickel (IV)-perjodat* wurde als Oxydationsmittel herangezogen. H. Freytag.

---

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 147—148 (1953). Punjab Univ. College, Hoshiarpur.

[2] Vgl. diese Z. **140**, 145 (1953).

[3] Vgl. u. a. diese Z. **135**, 217 (1952); **136**, 54 (1952); **139**, 123 (1953); **140**, 237 (1953).

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 258—264 (1953). Univ. Bern.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Die neuere Entwicklung der quantitativen organischen Mikroanalyse (einschließlich Ultramikromethoden) wird von W. KIRSTEN[1] an Hand der Literatur (62 Zitate) sowie von Apparate-Schemata und -Fotos ausführlich besprochen. Es handelt sich um die Bestimmungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Halogenen. H. FREYTAG.

Einen automatischen Universalverbrennungsofen für die Mikroanalyse beschreiben mit allen konstruktiven Einzelheiten R. LEVY und P. MATHIEU[2]. Man kann mit ihm Mikroverbrennungen im Sauerstoffstrom zur C-H-Bestimmung, Mikrostickstoffbestimmungen nach DUMAS, Mikrosauerstoffbestimmungen durch Pyrolyse, Analysen nach TER MEULEN und andere Analysen ausführen. Besonders kennzeichnend ist der Elektromechanismus, der es gestattet, dem beweglichen Ofen eine beliebige, im voraus bestimmte Bewegung zu geben. Eine weitere Automatik bewirkt Kontaktauslösungen, um den elektrischen Bewegungsmechanismus in Gang zu setzen, den Strom der elektrischen Heizung des mobilen Ofens ein- oder abzuschalten sowie verschiedene Stadien des Verbrennungsverlaufs zu signalisieren. H. FREYTAG.

Eine Verbesserung der Mikroelementaranalyse mit leerem Verbrennungsrohr[3] wird von G. DE VRIES und E. VAN DALEN[4] mitgeteilt. Mit ihr wird die bisherige Schwierigkeit des regelmäßigen Leitens der Vergasung der Analysensubstanz im Pt-Schiffchen und damit die Unvollständigkeit der Verbrennung vermieden. Die Einwaage wird in einer kleinen dünnwandigen Quarzglasampulle eingeführt. Während des Erhitzens zündet man die aus dem Munde des Röhrchens austretenden Dämpfe mit einem Tesla-Funken (Vakuumtester). Die Regelmäßigkeit der Verbrennung wird durch Erhitzen des Rohrteils zwischen Ampulle und Ofen mittels Heizwicklung aus Chromnickelband verbessert. Durch die Zwischenräume der Wicklung lassen sich die Verbrennungsvorgänge mittels Lupe beobachten. Die Erhitzungsgeschwindigkeit ist richtig einreguliert, wenn das Flämmchen nur an der Ampullenöffnung auftritt. Stromregelung und Beobachtung sind nur 3—5 min lang erforderlich. Die Apparatur mit dem Ampullenträger, der längs einer Schiene eingeführt wird, ist im Original durch Schema wiedergegeben. H. FREYTAG.

Hochtemperaturöfen zur organischen Elementaranalyse wurden von W. KIRSTEN[5] entwickelt. Als Widerstandsmaterial dient die unter der Bezeichnung Kanthal A-1 bzw. Kanthal AB in Schweden im Handel befindliche Al-Cr-Co-Legierung, die bei 20° C einen spezifischen Widerstand von 14,5 Ohm-cm $\times 10^{-5}$ sowie eine normale Arbeitstemperatur von 1325° C aufweist. Das Heizelement besteht aus einer Drahtspirale, die um das Verbrennungsrohr gewunden ist. Für Temperaturen oberhalb 1100° C sind Temperaturmessung und automatische Temperaturkontrolle vorgesehen, die sich besonders bei der Sauerstoffbestimmung nach SCHÜTZE-UNTERZAUCHER sowei bei Schwefelbestimmung nach KIRSTEN vorteilhaft auswirken. Das Umwickeln eines feuerfesten Rohres mit dem Heizelement

[1] Analyt. Chemistry **25**, 74—86 (1953). Univ. Uppsala (Schweden).

[2] Bull. Soc. chim. France **1952**, 737—740. Lab. Municipal, Paris.

[3] Vgl. BELCHER, R., und G. INGRAM: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 118 (1950). — INGRAM, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 690 (1951); vgl. diese Z. **134**, 367 (1951/52); **135**, 73 (1952).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 274—276 (1952). Freie Univ. Amsterdam.

[5] Analyt. Chemistry **25**, 805—806 (1953). Univ. Uppsala (Schweden).

ist unbequem, da das Anheizen zu lange dauert. Hingegen erwies sich die Einbettung des Drahtes in einen feuerfesten Alundum-Zement als gut geeignet. Solche Öfen erreichen eine Arbeitstemperatur bis zu 1250° C und haben über die ganze Rohrlänge gleichförmige Temperatur. Für kurze Zeit können sie bis zu 1350° C beansprucht werden. Die Öfen samt Zubehör sind im Handel zu haben[1].

H. Freytag.

Über die Anwendung von Mangandioxyd als Absorptionsmittel in der Mikroelementaranalyse stellte G. Ingram[2] neue Versuche an. Das Absorptionsmittel bewährte sich bisher bestens zum Zurückhalten von Stickoxyden bei der C- und H-Bestimmung von stickstoffhaltigen Substanzen[3]. In den neuen Versuchen wurde der Anteil von Stickstoffdioxyd, der aus dem Stickstoff der organischen Substanzen unter den Bedingungen der Schnellverbrennung gebildet wird, durch Gewichtszunahme des MnO_2-Absorptionsgefäßes bestimmt. Wie sich zeigte, hängt der Anteil hauptsächlich von der Art der Stickstoffbindung ab und beträgt z. B. bei Amidoverbindungen 1—17%, bei Nitroverbindungen 82—97% des Stickstoffgehaltes. Eine quantitative Überführung des gesamten Stickstoffs in NO_2 gelingt nicht, so daß die Stickstoffbestimmung auf diesem Wege nicht möglich ist. — Chlor wird quantitativ von MnO_2 gebunden. Man kann von dieser Tatsache zur *gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor* Gebrauch machen. Sofern Schwefeldioxyd nicht innerhalb des Verbrennungsrohres vom Silber festgehalten wird, wird es ebenfalls vom Mangandioxyd gebunden und beeinträchtigt die Kohlenstoffwerte nicht. Weder SO_2 noch Cl_2 werden im Wasser-Absorptionsröhrchen zurückgehalten. Bei der *Schwefelbestimmung* nach dem Schnellverbrennungsverfahren[4] findet eine geringfügige Absorption der Stickoxyde durch das neutrale Wasserstoffperoxyd statt, wodurch die Schwefelwerte bei der Mikroanalyse beeinträchtigt werden. Im Makrobereich ist der Einfluß zu vernachlässigen, weil die Menge des absorbierten Stickstoffdioxyds bei höheren Einwaagen oder Stickstoffgehalten nicht merklich größer wird. H. Freytag.

Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in Schwefel und Stickstoff enthaltenden organischen Substanzen kann nach P. N. Fedoseev und M. M. Pavlenko[5] das von ihnen bereits früher[6] für S-freie Stoffe beschriebene Verfahren dienen. Man verbrennt hier in Gegenwart von metallischem Silber oder Bleichromat als Katalysator. Zur Adsorption von Schwefeloxyden und Halogenen ist eine 10 cm lange und 6—7 g schwere Silberschicht bei einem Rohrdurchmesser von 10—12 mm und Erhitzen auf 650—700° C ausreichend. Wesentlich ist es bei der Analyse von halogenhaltigen Substanzen, einen frischen Katalysator zu verwenden, um genaue Resultate der C-Bestimmung zu erhalten. Zum Füllen des Verbrennungsrohres führt man in einer Entfernung von 40—50 mm vom Rohrende einen Asbestpfropfen ein, danach eine 100 mm lange metallische Silberschicht als 1—2 mm breites Netz sowie 100—150 mm körniges Chromoxyd und schließt das Rohr mit

[1] Firma Nicroma, Klara Västra Kyrkogatan 7, Stockholm.

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 71—78. Courtaulds Limited, Maidenhead, England.

[3] Belcher, R., und G. Ingram: Anal. chim. Acta **4**, 118, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 367, 368 (1951/52); **135**, 73 (1952); **137**, 375 (1952/53).

[4] Belcher, R., und G. Ingram: Anal. chim. Acta **7**, 319 (1952); vgl. diese Z. **142**, 75 (1954).

[5] Ž. anal. Chim. **8**, 158—162 (1953) [Russisch]. Pädagogisches Inst. Nikolajev (UdSSR.).

[6] Fedoseev, P. N., und M. M. Pavlenko: Ž. anal. Chim. **6**, 317 (1951); vgl. diese Z. **136**, 152 (1952).

Asbest. Man erhitzt zunächst 2—3 Std im Sauerstoffstrom. Die Einwaage von 0,0600—0,3000 g wird in ein Schiffchen gegeben oder auf mehrere Schiffchen verteilt und mit frisch geglühtem Chromoxyd bestreut. Das Erhitzen erfolgt mit einem größeren elektrischen Ofen *A* von 250—300 mm Länge und einem kleineren beweglichen Ofen *B* von 150—180 mm Länge. Die Temperatur in *A* wird auf 700 bis 750° C gehalten. Der Ofen *B* wird nach Anschluß der gewogenen Absorptionsgefäße und Einführen der Substanz auf 700—800° C erhitzt, über das erste Schiffchen in einer Entfernung von $^1/_3$—$^1/_2$ Schiffchenlänge geschoben. Hierbei wird der Sauerstoffstrom auf 150—200 ml/min gesteigert. Nach Entflammen der Substanz schiebt man den Ofen zurück und erhöht, wenn erforderlich, den Sauerstoffstrom auf 250—300 ml/min. Nach Verbrennen der Substanz im ersten Schiffchen wird diejenige im zweiten Schiffchen in gleicher Weise verbrannt. Der Verbrennungsdauer beträgt 1—3 min je nach der Einwaage und nach der Art der Substanz. Hierauf erhitzt man das Rohr weitere 5—10 min im Sauerstoffstrom, kühlt ab und wägt die Absorptionsgefäße. Bei der Analyse von Substanzen, welche außer Schwefel noch Stickstoff enthalten, schaltet man nach dem Absorptionsgefäß für Wasser die früher[1] beschriebenen 1—3 Gefäße mit Oxydationsgemisch. — Nach dieser Methode können mit Erfolg *Kohle, Naphtha, Masut, Heizöl und andere technische Produkte analysiert werden.* A. Trofimow.

Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in fluorhaltigen organischen Substanzen ergeben sich Schwierigkeiten infolge Entwicklung fluorhaltiger Verbrennungsprodukte, die mit dem Rohrmaterial unter Bildung von Siliciumtetrafluorid reagieren. Nach W. H. Throckmorton und Glenna H. Hutton[2] können diese Schwierigkeiten überwunden werden, wenn man einen Teil der Füllung des Verbrennungsrohres durch Magnesiumoxydkügelchen ersetzt, die sämtliche Fluorverbindungen einschließlich SiF_4 zurückhalten. — Zur Herstellung des Füllmaterials wird pulverförmiges Magnesiumoxyd mit Wasser zu einer Paste angerührt, die in flacher Schale bei 110° C getrocknet wird. Den Kuchen zerkleinert man auf eine Größe von 8—20 Maschen und glüht zur Zerstörung von Carbonatresten 1 Std lang bei 800° C. Die MgO-Kügelchen ersetzen 3,5—4,0 cm der CuO-Füllung am vorderen Ende des Quarzrohres für die Mikroelementaranalyse. Die Rohrfüllung wurde während der Verbrennung auf 775° C erhitzt, der bewegliche Ofen war auf 800° C eingestellt. Die Probecapillaren enthielten Kaliumchlorat. Im übrigen wurde die Verbrennung in bekannter Art durchgeführt. In Verbindungen mit 15—30% F wurden im allgemeinen genaue Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte erhalten. Wasserstofffreie Proben zeigten einen kleinen H-Gehalt, der auf eine Dehydratation des Bleidioxyds zurückgeführt wird. Die optimalen Bedingungen für die Anwendung der MgO-Füllung sollen noch genauer festgestellt werden. H. Freytag.

Bei der Mikrobestimmung von Kohlenstoff in organischen Verbindungen, die Alkalimetalle enthalten, setzt man zur Austreibung des Kohlendioxyds aus dem Rückstand gewöhnlich die 5—8fache Menge $K_2Cr_2O_7$ oder V_2O_5 zur Probe. A. Sirotenko[3] fand, daß diese Zusätze entbehrlich sind, wenn die zu untersuchende Verbindung eine dem Alkalimetall mindestens äquivalente Menge Schwefel enthält. Dann besteht die Asche aus Alkalisulfat. Schwefelfreien oder schwefelarmen Proben kann man einen Überschuß an Kaliumperoxydisulfat zufügen, das bei seinem thermischen Zerfall SO_3 bildet. H. Freytag.

[1] Fedoseev, P. N., und M. M. Pavlenko: Ž. anal. Chim. **6**, 317 (1951); vgl. diese Z. **136**, 152 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 2003—2004 (1952). Tennessee Eastman Co., Kingsport, Tenn. (USA).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 30—31 (1952). Fordham Univ., New York 58.

Stickstoff. *Die Mikrobestimmung nach* Dumas wurde von N. Oda, A. Kaji und M. Kubo[1] verbessert. Die Probe wird im Pt-Schiffchen eingewogen, das Verbrennungsrohr aus Quarz weist ein Seitenrohr auf und der bewegliche Ofen wird automatisch gesteuert. Die Verbrennung erfolgt rasch. Das Haften der Bläschen an der Hg-Oberfläche im Azotometer wird vermieden. Marmor und Salzsäure werden vorbehandelt und ein offenes Hg-Manometer dient zur Kontrolle. Die Mikrobläschen bilden sich durch diese Maßnahmen sehr bald. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0{,}2\%$. Eine Analyse dauert 1 Std.

Über die bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas *auftretenden Reaktionsgleichgewichte* veröffentlichten Sh. Sh. Kao und W. C. Woodland[2] Untersuchungen, aus denen nach Ansicht von W. Kirsten[3] unrichtige Schlüsse gezogen wurden. Sie betreffen 5 Fehlerursachen, nämlich den Sauerstoff als Verunreinigung des eintretenden CO_2, den aus der Verbrennungsröhre nicht völlig entfernten Sauerstoff sowie den der Dissoziation von CO_2, Wasser und Stickoxyd entstammenden Sauerstoff. Dabei übersahen Kao und Woodland die Dissoziation von CuO sowie die Tatsache, daß unreduzierte Stickstoffoxyde nicht im Nitrometer aufgefangen, sondern in KOH-Lösung absorbiert werden. Der Verf. fordert eine Revision der kritisierten Arbeit. An Stelle des nachweisbar dissoziierenden Kupferoxyds wird neuerlich das sehr glühbeständige NiO empfohlen[4].

Weitere, von W. Kirsten[5] ausgeführte Untersuchungen über die *während der Stickstoffbestimmung ablaufenden Reaktionen* ergaben, daß die Gegenwart von freiem Sauerstoff im Verbrennungsrohr zu einer chemischen Bindung von Stickstoffoxyden an den Metalloxydkatalysator führt. Die Anwendung von Sauerstoff[6] ist deshalb zu vermeiden. Der Verf. empfiehlt das Arbeiten in CO_2-Atmosphäre bei 1050° C. Bei dieser Temperatur vollzieht sich weitgehend die Reaktion $C + CO_2 = 2\,CO$. Die entstehenden Gase werden über Nickeloxyd bei 1000° C verbrannt. Die vorgeschlagene Arbeitsweise ist im wesentlichen bereits früher[7] beschrieben worden und wird jetzt nochmals in ihren Einzelheiten dargelegt.

G. Ingram[8] entwickelt ein Verfahren zur *Mikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen*, das ebenso wie die C- und H-Bestimmung nach dem Schnellverbrennungsverfahren von der Technik der „leeren Röhre" Gebrauch macht[9]. Die Stickstoffbestimmung beruht darauf, daß die in einem Platinschiffchen befindliche Probe in einem raschen Strom eines Kohlendioxyd-Sauerstoffgemisches

[1] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1076—1079 (1952) (nach engl. Zus.fass. referiert) [Japanisch]. Takaoka Plant, Nihon Soda Co., Ltd., Toyama (Japan).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **38**, 309 (1951).

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 389—390 (1952). Univ. Uppsala, Schweden.

[4] Vgl. Kirsten, W.: Analyt. Chemistry **19**, 925 (1947); **22**, 358 (1950). — Mikrochem. **39**, 245 (1952); vgl. diese Z. **137**, 43 (1952/53); **138**, 280 (1953).

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 121—137 (1952). Univ. Uppsala (Schweden).

[6] Vgl. Unterzaucher, J.: Chemie-Ing.-Techn. **22**, 128 (1950); Mikrochemie verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 706 (1951); vgl. diese Z. **132**, 294 (1951); **136**, 217 (1952).

[7] Kirsten, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 245 (1952); vgl. diese Z. **138**, 280 (1953).

[8] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 131—147.

[9] Vgl. Belcher, R., u. G. Ingram: Anal. chim. Acta **4**, 118 (1950); **7**, 319 (1952); vgl. diese Z. **134**, 367 (1951); **142**, 75 (1954).

(15—20 ml/min) vergast und verbrannt wird. Das Verbrennungsrohr ähnelt durchaus dem bei der Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verwendeten Rohr[1]. Die Verbrennungsprodukte werden über eine lange Schicht von glühendem metallischen Kupfer geleitet, wo der überschüssige Sauerstoff gebunden und die Stickoxyde reduziert werden. Der verbleibende Stickstoff wird mit Hilfe des Transportgases (CO_2) in ein Nitrometer übergeführt, über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Die Bestimmung ist in 20 min durchführbar. Nach der neuen Methode können auch Substanzen, die nach PREGL-DUMAS schwer analysierbar sind, befriedigend untersucht werden. Der handelsübliche Sauerstoff kann wegen seines Gehaltes an inerten Gasen für das Verfahren nicht angewendet werden. Der Verf. entwickelte deshalb ein Gerät zur kontinuierlichen elektrolytischen Gewinnung von blindwertfreiem Sauerstoff. Der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff kann zur Regenerierung der Kupferfüllung dienen. Bei der Durchführung der Stickstoffbestimmung sind viele Einzelheiten zu beachten, die im Original eingehend beschrieben sind.

Einen einfachen Destillationsapparat zur N-Bestimmung nach KJELDAHL beschreiben A. P. DE GROOT und J. C. A. MIGHORST[2]. Er besteht aus einem U-Rohr aus Jenaer Glas, an das einerseits der ausgekühlte KJELDAHL-Kolben nach Zusatz von Lauge mittels Gummimanschette befestigt wird und das andererseits in die vorgelegte Säure reicht. Zur Ausführung schließt man die Substanz in dem 100 ml-KJELDAHL-Kolben wie üblich (mit 3 ml Schwefelsäure, 2—5 mg Selengemisch nach WIENINGER und 2 g K_2SO_4) auf. Nach Beendung des Aufschlusses verdünnt man den ausgekühlten Inhalt mit etwa 25 ml Wasser. Zur Verhinderung des Stoßens verwendet man etwa 100 mg Talk. Zink eignet sich dafür nach Erfahrung der Verf. nicht. Man fügt der Lösung 15 ml 33%iger NaOH-Lösung zu, ohne zunächst zu vermischen. Das überdestillierte NH_3 wird in 20 ml 0,1 oder 0,02 n Schwefelsäure aufgefangen. Zur Destillation wird eine kleine Gasflamme benutzt. Das Destillieren wird bis zum Auftreten von Kondensflüssigkeit fortgesetzt, worauf man das Ansatzrohr entfernt und es mit Wasser in den Kolben ausspült. Man regelt die Destillationsgeschwindigkeit auf 7 min. Zur Titration wird der Methylrot-Methylenblau-Mischindicator gebraucht. Aus mit Ammoniumchlorid, Casein und Glykokoll angestellten Bestimmungen geht hervor, daß man noch 1 mg Stickstoff genau ermitteln kann.

H. FREYTAG.

Bei Untersuchungen über die Veraschung organischer Verbindungen im KJELDAHL-*Verfahren* legten I. RIBAS und DOLORES VÁZQUEZ-GESTO[3] vor allem Wert auf die Ermittlung der günstigsten Bedingungen für die Erfassung des cyclisch gebundenen Stickstoffs. Folgende Methode wurde mit Erfolg angewandt. 10 mg der Substanz (1 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung) werden im 100 ml-KJELDAHL-Kolben mit 2 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml 0,5%iger Selenlösung in konz. Schwefelsäure, 0,05 g Quecksilbersulfat und 3 g Kaliumsulfat aufgeschlossen. In höchstens 20 min ist der Aufschluß durchgeführt. Man macht mit 33%iger Natronlauge alkalisch, setzt 0,5 ml gesättigte Natriumthiosulfatlösung zu und schließt dann die übliche Bestimmung des Ammoniumstickstoffs mit Wasserdampfdestillation, Auffangen des Ammoniaks in 0,01 n Schwefelsäure und Titration mit 0,01 n Natronlauge an. Nach dieser Methode wurden *Tryptophan, Nicotinsäure, Histidinhydrochlorid, Spartein, Cystin, Cinchonin, Atropin, α,α'-Dipyridyl, Glykokoll, Alanin, Asparaginsäure, Kreatinin, Tyrosin* untersucht. Die Fehler lagen bei 0,01 bis

[1] Vgl. BELCHER, R., u. G. INGRAM: Anal. chim. Acta **4**, 118 (1950); **7**, 319 (1952); vgl. diese Z. **134**, 367 (1951); **142**, 75 (1954).

[2] Chem. Weekbl. **1951**, 219—220 [Holländisch].

[3] Inform. Quím. analít. **7**, 29—42 (1953) [Spanisch]. „Alonso Barba" CSIC. Univ. Santiago de Compostela (Spanien).

höchstens 0,5%. Aus Versuchsreihen ergab sich, daß vor allem Kaliumsulfat als Katalysator unentbehrlich ist, während Hg- und Se-Salze von geringerer Bedeutung sind. — Versuche mit denselben Katalysatoren aber mit Perchlorsäure und u. Umst. Wasserstoffperoxyd als Aufschlußmittel ergaben, daß bei Perchlorsäure vor allem das Hg vor der Ammoniakbestimmung ausgefällt werden muß, und bei Wasserstoffperoxyd durfte dessen Zugabe erst nach einem ersten Sieden unter Vorsichtsmaßnahmen (Abkühlen usw.) erfolgen. IRMGARD SCHWEITZER.

Wie H. T. VLAAR[1] in einem Übersichtsbericht mitteilt, ist für die *Stickstoffbestimmung nach* KJELDAHL Selen als Katalysator weniger gut geeignet als Quecksilber, da mit Selen bei manchen Verbindungen, wie z. B. Nicotinsäure, zu niedrige Werte erhalten werden. Die Zusammensetzung der Kaliumsulfat-Schwefelsäure ist von großer Bedeutung, da hiervon die Kochtemperatur abhängt, die von manchen Autoren mit mindestens 350—370° C angegeben wird. Für die KJELDAHL-Methode eignen sich Substanzen schlecht, bei denen der Stickstoff im Ring gebunden ist, da diese Verbindungen hartnäckig der Zersetzung standhalten. Bei Verbindungen, in denen Stickstoff an Sauerstoff oder an andern Stickstoff gebunden ist, entstehen Stickstoffverluste durch Entwicklung von elementarem Stickstoff. In solchen Fällen ist eine Vorbehandlung mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor oder bei Nitroverbindungen mit Thiosalicylsäure notwendig. Neuerdings ist von F. ZINNEKE[2] ein Verfahren beschrieben worden, bei dem die Zerstörung im geschlossenen Gefäß erfolgt und der dabei entstehende elementare Stickstoff gesondert erfaßt wird.

L. ACKER.

Die Mikro-Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL wurde von C. H. PERRIN[3] zu einer *Schnellmethode* modifiziert. Ihr Vorzug ist außer in der raschen Ausführung auch darin zu sehen, daß so schwer aufschließbare Verbindungen wie *Nicotinsäure* glatt aufgespalten werden. 0,5—1,0 g Einwaage werden, gemeinsam mit etwa 6 glatten Silica-Siedesteinen, mit 1,3—1,5 g Quecksilber(II)-oxyd, 1,2 ± 0,5 g Kaliumsulfat und 15 ± 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure in einem trocknen 500 ml-KJELDAHL-Kolben vermischt. Man erhitzt 5 min lang schwach bis zum Aufhören des Schäumens und dann stark bis zum völligen Aufschluß, was 8—12 min beansprucht. (Die Flamme muß so groß sein, daß sie 250 ml Wasser in dem 500 ml-KJELDAHL-Kolben in 4—5 min zum Kochen bringt.) Die Gesamtdauer des Aufschließens beträgt 13—20 min. Nach vollendetem Aufschluß wird abgekühlt und sofort 200 ml kaltes Wasser zugesetzt. Ungelöstes wird durch Schwenken gelöst und rasch werden etwa 25 g Natriumhydroxyd, 5 g Natriumthiosulfat-pentahydrat und 0,5 g Zink (20 Maschen) hinzugegeben. Dann schließt man an die Destillationsapparatur an und fängt das Ammoniak in etwa 75 ml Borsäurelösung (4 g kristallisierte H_3BO_3 in 100 ml dest. Wasser) auf. Hierauf titriert man gegen Mischindicator (5 Teile 0,2%ige alkoholische Bromkresolgrünlösung + 1 Teil 0,2%ige alkoholische Methylrotlösung) mit Säure. H. FREYTAG.

Zur selektiven Bestimmung verschiedener Stickstofformen mit der Mikro-KJELDAHL-Methode werden von MARGHERITA MARZADRO[4] weitere Untersuchungsergebnisse mitgeteilt und die bisherigen[5] damit ergänzt. Es wird gezeigt, daß *Acridin* bei der Veraschung mit Schwefelsäure nicht zerstört wird. Die Ringe von

[1] Chem. Weekbl. **49**, 348—349 (1953).

[2] Z. angew. Chem. **64**, 220 (1952); vgl. diese Z. **140**, 299 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 968—971 (1953). Canada Packers, Ltd., Toronto, Ont.

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 359—366 (1953). Ist. Superiore di Sanità, Rom.

[5] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 671 (1951); **38**, 372 (1951); vgl. diese Z. **136**, 229 (1952); **138**, 66 (1953).

Pyrrol, *Indol*, *Imidazol*, *Pyrimidin*, *Purin*, *Thiazol*, *Benzthiazan* und *Triazin* werden völlig zerstört. Die kondensierten und hydrierten Ringsysteme der Alkaloide (*Atropin*, *Cocain*, *Morphin* usw.) zeigen nur teilweise Abbau unter *Methylamin*-Bildung. Verbindungen mit der Gruppe $\rightarrow N \cdot CH_3$ liefern ebenfalls Methylamin. Es konnte bestätigt werden, daß die Gesamtmenge flüchtiger Basen (Ammoniak und Methylamin) die Erklärung dafür gibt, daß diese Verbindungen unregelmäßige, zumeist zu tiefe Stickstoffwerte liefern (Tabellen im Original). H. Freytag.

Schwefel. *Bei der Halbmikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen* verwenden M. Chambon und H. Geryot[1] zur Titration des durch Verbrennung mit Natriumperoxyd entstandenen Sulfat-Ions eine *Modifikation des Benzidinverfahrens*. Die Methode ist schnell und genau. Sie ist außer zur Untersuchung von organischem Material (*Serum*, *Harn*, *Kohlen*, *ätherischen Ölen* usw.) auch zur SO_4-Bestimmung in unlöslichen *anorganischen Sulfaten* geeignet. — *Ausführung*. Man verbrennt 20—60 mg Einwaage in bekannter Art in der Parrschen Bombe oder in der Bombe nach B. Wurzschmitt[2], löst den Bombeninhalt in warmem Wasser und zerstört Wasserstoffperoxyd durch 30 min langes Kochen. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure verkocht man CO_2. Sollte es notwendig sein, eine bekannte Sulfatmenge zuzusetzen, so kann dies durch Neutralisieren mit 0,1 n Schwefelsäure geschehen. Die Sulfatfällung in der etwa 50 ml betragenden Lösung erfolgt durch tropfenweisen Zusatz von 50 ml Benzidinlösung (siehe unten). Nach 20 min langem Stehen filtriert man durch einen mit Filtrierpapier und Filterbrei beschickten Büchner-Trichter, wäscht mit 5 ml Wasser, das mit Benzidinsulfat gesättigt wurde, dann mit 3 ml 95%igem Alkohol, schließlich wieder mit 20 ml gesättigter Benzidinsulfatlösung. Auf den so erhaltenen Niederschlag gibt man 4 ml einer alkoholischen Silbernitratlösung (4 g $AgNO_3$ in 100 ml 95%igem Alkohol gelöst und von dem in 2 Tagen abgeschiedenen Silber abfiltriert), um mitgefälltes Benzidinchlorhydrat als Benzidinnitrat in Lösung zu bringen. Nach völligem Absaugen dieser Lösung beendet man das Waschen mit 120 ml gesättigter Benzidinsulfatlösung. Die Titration des Niederschlages mit 0,1 n Natronlauge erfolgt in bekannter Art, jedoch verwenden die Verf. an Stelle von Phenolphthalein Methylrot als Indicator. — *Benzidinreagens*. Es enthält 23 g Benzidin, 65 ml Salzsäure (D 1,17) im Liter und wird mit 10 Tropfen 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Von dem abgeschiedenen Benzidinsulfat wird nach 12 Std abfiltriert.

Für die Mikrobestimmung des Schwefels in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen nach dem Verbrennungsverfahren[3] fehlt nach R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen[4] bisher eine einfache und genaue Titrationsmethode zur *Festlegung der Schwefelsäure neben der gleichzeitig anwesenden Salpetersäure*. Die von den Verf. überprüften Sulfatbestimmungsverfahren, die auf der Fällung von $BaSO_4$ beruhen, befriedigen im Mikromaßstab nicht, die Benzidinmethode ist wegen der zu großen Löslichkeit des Benzidinsulfats (98 mg je Liter) für *Mikro*bestimmungen ebenfalls ungeeignet. Dagegen besitzt unter den von den Verfassern[5] studierten substituierten Benzidinen und verwandten Stoffen das *4-Amino-4'-chlordiphenyl* ein Sulfat, das in Wasser nicht viel löslicher ist als Bariumsulfat. Die Empfindlichkeit des neuen Reagenses gegenüber Sulfat-Ionen unterscheidet sich wenig von der

[1] Ann. pharmac. franç. **10**, 685—693 (1952). Fac. méd. pharm., Lyon.

[2] Vgl. diese Z. **134**, 372 (1951/52).

[3] Belcher, R., u. G. Ingram: Anal. chim. Acta **7**, 319 (1952); vgl. diese Z. **142**, 75 (1954).

[4] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 51—57. Univ. Birmingham (England).

[5] Belcher, R., A. J. Nutten u. W. I. Stephen: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1334.

Empfindlichkeit der Bariumchloridreaktion. Das Reagens gibt auch bei der quantitativen *Sulfatbestimmung* sowie bei der Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen sehr befriedigende Werte; Nitrat-Ionen sowie H_2O_2 stören nicht. Die Sulfatbestimmung wird ganz ähnlich durchgeführt wie die Bestimmung nach dem Benzidinverfahren. — *Reagenslösungen.* Für die Mikrobestimmung dient eine Lösung von 3,5 g des Hydrochlorides von 4-Amino-4'-chlordiphenyl in 0,1 n Salzsäure, für die Halbmikrobestimmung eine Lösung von 4 g Salz in 0,05 n Salzsäure. — *Mikrobestimmung.* Die Sulfatlösung bzw. die bei der Verbrennung organischer Substanz erhaltene Absorberlösung (30—40 ml) versetzt man mit etwas Filterpapierbrei, fügt 30—40 ml Reagenslösung (für etwa 3,5 mg S als Sulfat) zu und läßt 20 bis 30 min stehen. Der Filtriertrichter wird ähnlich wie bei dem RASCHIGschen Benzidinverfahren vorbereitet (Durchmesser der WITTschen Siebplatte etwa 1,2 cm, Dicke der Filterfaserschicht ebenfalls etwa 1,2 cm). Man bringt die Lösung mit dem Niederschlag nach und nach auf das Filter. Wenn alle Lösung durchgelaufen ist, benutzt man 4—5 ml des Filtrats zum Abspülen des Niederschlags von den Wandungen des Fällungsgefäßes, das man dann mit 8—12 ml Wasser in 3—4 Portionen ausspült. Vor dem Aufbringen jeder Portion Waschflüssigkeit saugt man das Filter ab. Schließlich wäscht man mit kleinen Wassermengen die Filterschicht, bis die Waschflüssigkeit keine Trübung mehr mit Silbernitrat liefert. Hierzu genügen meistens 4—5 ml. Der Trichter wird leicht abgesaugt und die Filterschicht samt Niederschlag in einen Kolben gebracht. Zum Schluß spült man mit Wasser nach, kocht den Kolbeninhalt (25—35 ml) 1 min, versetzt mit 3—4 Tropfen Indicatorlösung (3 Teile 0,04%ige wäßrige Lösung von Phenolrot-Natrium und 2 Teile 0,04%ige wäßrige Bromthymolblaulösung) und titriert die heiße Lösung mit 0,02 n Natronlauge bis zur ersten beständigen Purpurfärbung. Die *Halbmikrobestimmung* wird wie die Mikrobestimmung durchgeführt, nur unter Anwendung von mehr Reagenslösung (80—100 ml der konzentrierteren Lösung [siehe oben]), einer größeren Filtrierscheibe (2—2,5 cm) und von 0,05 n Lauge zur Endtitration. H. FREYTAG.

Mit den Schwierigkeiten der Schwefelbestimmung in Thioharnstoffderivaten beschäftigen sich H. STAUDINGER und G. NIESSEN[1] im Rahmen anderer Untersuchungen über diese Stoffklasse. Bei der Oxydation mit Salpetersäure, Salpetersäure-Salzsäure oder Salzsäure-Brom-Salpetersäure im offenen Gefäß findet man bei Thioharnstoff, Dimethyl- und Äthylenthioharnstoff, aber auch bei Dimethyläthylenthioharnstoff, richtige Schwefelwerte. Bei Trimethylenthioharnstoff liegen die Werte dagegen um 2—5% zu tief. Wie die Untersuchung ergab, entweicht der den Minderbefunden entsprechende Schwefel als COS. Diese Verbindung ist gegen Salpetersäure beständig. Bei Tetramethylenthioharnstoff ist die gebildete COS-Menge klein. — Die Bestimmung des Schwefels nach CARIUS ist bei den genannten Verbindungen wegen der heftigen Reaktion mit Salpetersäure schwer durchzuführen. H. KURTENACKER.

Für die Mikrobestimmung von Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen nach der Methode der Schnellverbrennung entwickeln R. BELCHER und G. INGRAM[2] einen Apparat, der ähnlich ist dem bereits früher[3] vorgeschlagenen Apparat zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Eine kurze

[1] Chem. Ber. **86**, 1223—1226 (1953). Forschungsinst. makromolek. Chemie, Freiburg (Brsg.).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 319—323 (1952). Univ. Birmingham und Courtaulds Ltd., Maidenhead (England).

[3] BELCHER, R., u. G. INGRAM: Anal. chim. Acta **4**, 118 (1950); vgl. diese Z. **134**, 367 (1951/52).

Beschreibung des neuen Apparates ist ebenfalls schon früher gegeben worden[1]. Als Absorber für SO_2 bzw. die Halogene dient ein U-Rohr (120 mm Schenkellänge, 10—11 mm Weite), das an der unteren Krümmung einen Hahn zur Entnahme der Absorptionslösung nach der Verbrennung trägt. Das Rohr ist mit Glasperlen (3,0 mm ⌀) gefüllt und wird bei der Analyse mit 2 ml etwa 15%iger H_2O_2-Lösung beschickt. Die Verbrennung wird wie bei der C-H-Bestimmung durchgeführt. Nach der Verbrennung wird die am Ende der Verbrennungsröhre kondensierte Schwefelsäure bzw. die Halogenwasserstoffsäure mit Wasser in den Absorber gespült, in welchem schließlich Schwefelsäure und/oder Halogenwasserstoffsäure in bekannter Weise bestimmt werden. H. Freytag.

Zur schnellen Nebeneinanderbestimmung von Schwefel und Chlor in organischen Verbindungen kann nach O. Mikl und J. Pech[2] die bereits früher[3] zur Chlorbestimmung allein empfohlene Verbrennung in einer mit Sauerstoff gefüllten Flasche dienen. Man wägt etwa 100 mg Probe in ein Filterpapier ein und bringt es in das Öhr eines Stabes aus schwer schmelzbarem Glas. Die Verbrennung erfolgt über 100 ml Wasser, das 10 ml neutralisiertes 3%iges Wasserstoffperoxyd enthält, in einer mit Sauerstoff gefüllten 1 l-Flasche. Nach dem Verbrennen und Umschütteln läßt man 1 Std stehen, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure kurz auf und titriert dann die Gesamtsäure (H_2SO_4 + HCl) mit Lauge gegen Methylrot als Indicator. In der austitrierten Lösung kann der Chloridgehalt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mercurimetrisch bestimmt werden[3]. Der Schwefelgehalt ergibt sich aus der Differenz. In den Salzen organischer Sulfosäuren bildet sich bei der Verbrennung Alkalisulfat an Stelle von freier Schwefelsäure. Man bestimmt dann das Sulfat-Ion gravimetrisch als $BaSO_4$. A. Kurtenacker.

Phosphor. *Für die Mikrobestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen* empfiehlt R. Lévy[4] folgendes Verfahren: Man verascht die Probe zunächst wie üblich mit Schwefelsäure nach Lieb, fällt dann das entstandene Phosphat in boratgepufferter Lösung mit einem Überschuß an 0,03 n $AgNO_3$-Lösung als Ag_3PO_4 und titriert den unverbrauchten Silberrest im Filtrat mit 0,03 n KCl-Lösung zurück. Die Titration wird potentiometrisch nach der schon früher beschriebenen Methode der „gekennzeichneten Gleichgewichtspotentiale"[5] durchgeführt. Die Probelösung muß dabei einen bestimmten Alkalisalzgehalt aufweisen. Das Ergebnis wird mit einem empirischen Faktor korrigiert. — *Arbeitsweise.* Nach Veraschung der Substanz wird die schwefelsaure Lösung mit 10 ml 0,1 m Boraxlösung gepuffert, nachdem sie durch abwechselnden Zusatz von Natronlauge und Schwefelsäure einen bestimmten Salzgehalt erhielt (p_H ~ 8,8). Dann wird zur Fällung des Phosphats mit einem Überschuß an 0,03 n $AgNO_3$-Lösung in zwei Portionen versetzt. Das ausgefällte Silberphosphat wird durch eine Glasfritte abfiltriert, statt zu waschen wägt man die Lösung vor (M_1) und nach (M_2) der Filtration und titriert dann im Filtrat der Masse M_2 mit 0,03 n KCl-Lösung den Überschuß an $AgNO_3$ zurück. Aus den Mengen M_1 und M_2 sowie dem zur Titration verbrauchten Volumen V_2 der KCl-Lösung kann man den Verbrauch V_1 für die ursprünglich vorhandene Menge M_1 berechnen. Die sich aus der insgesamt angewandten Menge an $AgNO_3$ und dem Ver-

[1] Ingram, G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 690 (1951); vgl. diese Z. **135**, 73 (1952).

[2] Chem. Listy **47**, 904—906 (1953) [Tschechisch]. Anstalt für synthetischen Kautschuk, Gottwaldov (ČSR).

[3] Mikl, O., u. J. Pech: Chem. Listy **46**, 382 (1952); vgl. diese Z. **139**, 136 (1953).

[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **236**, 1781—1783 (1953).

[5] Lévy, R.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **230**, 1958 (1950); Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 741 (1951); vgl. diese Z. **132**, 305 (1951); **134**, 375 (1951/52).

brauch an KCl ergebende Menge an $AgNO_3$ muß durch Subtraktion eines empirischen Faktors korrigiert werden und entspricht dann dem vorliegendem Phosphat. Die im Original angegebenen Bedingungen für Temperatur, Volumen, Salzgehalt usw. müssen eingehalten werden. BARBARA GRÜTTNER.

T. S. MA und J. D. MCKINLEY jr.[1] arbeiteten ein Verfahren zur *Mikrobestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen* aus, das auf dem Aufschluß der Substanz mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure und der colorimetrischen Ermittlung des Phosphats als *Ammoniumphosphorvanadomolybdat* beruht. — *Reagenzien.* Die Ammoniumvanadatlösung gewinnt man durch Versetzen einer Lösung von 2,35 g NH_4VO_3 in 500 ml Wasser mit 100 ml 1:12 verdünnter Schwefelsäure und Auffüllen auf 1 l. — Die Ammoniummolybdatlösung ist eine Lösung von 122 g $(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ in 880 ml Wasser. — *Ausführung.* 3—10 mg der Verbindung, entsprechend 0,2—1,5 mg Phosphor, werden in einem trocknen KJELDAHL-Kolben mit 1.5 ml konz. Schwefelsäure und 2 Tropfen (0,2 ml) konz. Salpetersäure vorsichtig erhitzt, bis die Reaktion nachläßt. Nach dem Abkühlen fügt man 2 weitere Tropfen Salpetersäure zu und erhitzt mit mittlerer Flamme, bis die Lösung klar geworden ist und Schwefelsäuredämpfe auftreten (20—30 min). Man kühlt die Lösung ab, spült sie mit insgesamt etwa 65 ml Wasser in einen 100 ml-Meßkolben, versetzt nacheinander unter ständigem Umrühren mit 10 ml Vanadat- und 10 ml Molybdatlösung, füllt zur Marke auf und photometriert nach 30 min bei 410 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindlösung. Der Phosphatgehalt wird der mit reinem $(NH_4)_2HPO_4$ oder KH_2PO_4 gewonnenen Eichkurve entnommen. Das BEER-LAMBERTsche Gesetz ist erfüllt. Das Verfahren eignet sich gut für Serienbestimmungen. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,2% P bei Probemengen von 3—10 mg. H. FREYTAG.

Zur Bestimmung von Antimon in aromatischen organischen Verbindungen, die außerdem noch Stickstoff und Chlor enthalten, zerstört man nach N. T. WILKINSON[2] die organische Substanz durch Kochen mit Schwefelsäure und Salpetersäure, löst den beim Verdünnen mit Wasser teilweise in lauge- und säureunlöslicher Form ausfallenden weißen Niederschlag mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure, reduziert mit schwefliger Säure das fünfwertige Antimon zum dreiwertigen und titriert dieses mit Bromatlösung. In manchen Fällen, z. B. bei Gegenwart von Eisen, ist das Antimon schärfer titrierbar, wenn es nach der Reduktion mit schwefliger Säure durch Fällung als Sulfid isoliert worden ist. — Zerstören der organischen Substanz mit Natriumperoxyd, Rohrzucker und Kaliumnitrat in der PARR-Bombe ist nicht zu empfehlen, weil sich dabei eine in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure unlösliche Antimonverbindung bildet. — *Ausführung.* Eine etwa 100 mg Sb enthaltende Substanzmenge erhitzt man in einem Becherglas mit 2 ml Wasser, 5 ml konz. Schwefelsäure und 2 ml Salpetersäure (D 1,42) bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln, wobei man so oft je 1 ml Salpetersäure nachgibt, bis die eingekochte Lösung nicht mehr dunkel wird. Salpetersäurereste vertreibt man durch wiederholtes Verdünnen mit je 5 ml Wasser und Einkochen. Den sich hierbei bildenden weißen Niederschlag löst man mit 20 ml einer Lösung von 10 ml Brom in 100 ml Bromwasserstoffsäure (D 1,48) unter gelindem Erwärmen. Zur Reduktion fügt man 150 ml gesättigtes SO_2-Wasser hinzu und läßt 1 Std stehen. Danach versetzt man mit 10 ml Salzsäure, verdünnt mit 100 ml Wasser und kocht zum Vertreiben von überschüssigem Schwefeldioxyd auf 150 ml ein. Falls dabei nicht alles SO_2 ent-

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 4—13. Dept. of Chem., New York Univ., New York.

[2] Analyst (London) **78**, 165—169 (1953). Imperial Chem. Ind., Northwich, Cheshire (England).

weicht, fügt man noch einmal 100 ml Wasser hinzu und kocht wieder auf 150 ml ein. Zum Schluß titriert man die heiße Lösung mit 0,05 n Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung von Methylorange. 1 ml 0,05 n Bromatlösung entspricht 3,044 mg Antimon. — Hat man das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, so löst man das Sulfid, nachdem es mit H_2S-Wasser chloridfrei gewaschen ist, mit einer heißen Mischung von 20 ml Salzsäure (D 1,18), 4 ml 20%igem Wasserstoffperoxyd und 10 ml gesättigtem Bromwasser unter Zusatz von 10 Tropfen Brom, kocht den Bromüberschuß größtenteils fort, wiederholt die Reduktion mit 150 ml SO_2-Wasser und verfährt weiter wie ohne Sulfidfällung. F. Neumann.

Die Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen ist Gegenstand einer 172 Literaturstellen berücksichtigenden vollständigen Übersicht von R. Belcher, D. Gibbons und A. Sykes[1]. Die Methoden für *Na, K, Li, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr, B, Tl, Si, Ge, Sb, Bi, Sn, Pb, Se, Te, Ag, Au, Os, Pt, Cu, Cd, Zn, Hg, V, Cr, Fe, Co, Ni, Nb, Ta, Re, Ti, Zr* und *U* werden beschrieben. H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche.

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Kalium im Serum verwendet S. Baar[2] die Fällung als Kaliumkobalt(III)-nitrit mit dem üblichen Reagens ohne vorhergehende Enteiweißung. Man verdünnt 0,1 ml Serum mit Wasser auf 0,5 ml, fällt mit 1 ml Reagens und zentrifugiert nach 1stündigem Stehen und Zugabe von 1 ml Wasser. Die Fällung wird 3mal mit je 1 ml 70%igem Alkohol ausgewaschen, dann löst man den Niederschlag in 2 ml 5%iger Amidosulfonsäurelösung und erwärmt zur vollständigen Zerstörung der Nitrite 30 sec im kochenden Wasserbad. Man gibt 4 ml Wasser hinzu, entnimmt nach dem Mischen 5,0 ml, alkalisiert mit 1 ml 2,2 n NH_4OH-Lösung und entwickelt die Farbe mit 0,5 ml 2%iger 8-Oxychinolinlösung in absolutem Äthylalkohol. Der Ansatz hat jetzt den pH-Wert 9,5. Man schüttelt mit 4 ml reinem Chloroform aus, filtriert die trübe Chloroformschicht und photometriert bei 403 mμ. Die Eichkurve ist linear bis 0,6 mg Kalium. Die höchste Abweichung der Resultate von den Sollwerten beträgt etwa 1%.
K. Hinsberg.

Äthanol und Methanol. *Zum Nachweis von Äthylalkohol im Blut und Urin* schlägt R. S. Watson[3] die Oxydation zu Acetaldehyd und dessen Identifizierung durch Farbreaktion vor. Man versetzt 2—5 ml Blut oder Urin mit 5 ml n Schwefelsäure, die Blutproben außerdem mit 15 ml 10%iger Natriumwolframatlösung und 2 Tropfen eines Mittels zur Verhinderung des Schäumens und destilliert. 5 ml des Destillats versetzt man mit 2 ml 2%iger Kaliumdichromatlösung und 5 ml konz. Schwefelsäure und schüttelt die verschlossene Röhre 1 min lang. Ein Alkoholgehalt der zu prüfenden Probe macht sich bereits durch Aldehydgeruch bemerkbar. Zur Bestätigung läßt man abkühlen, verdünnt mit einigen Milliliter Wasser, destilliert etwa 4—5 ml ab, versetzt diese mit 2 Tropfen 5%iger wäßriger Phenollösung und unterschichtet mit konz. Schwefelsäure. Ein orangegelber Ring an der Trennungsschicht zeigt Acetaldehyd an. (Die Anwesenheit von Methanol [Formal-

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 76—103 (1952). Univ. Birmingham, England.

[2] Analyst (London) **78**, 353—356 (1953). Accident Hospital, Birmingham, 15.

[3] Analyst (London) **76**, 552 (1951). Corp. Chemist's and City Analyst's Dept., Glasgow, C 1 (England).

dehyd] würde sich durch rötlichen Farbring bemerkbar machen.) Die Erfassungsgrenze für Äthanol liegt bei 6 mg. n-Propanol und höhere Homologe verhalten sich wie Äthanol. H. KURTENACKER.

Zum Nachweis von Alkohol in der Ausatmungsluft beschreiben E. SCHEIBE und H. FREY[1] ein in der Praxis gut anwendbares Verfahren, das auf dem Prinzip der chromatographischen Gasanalyse[2] beruht. Ein Prüfröhrchen wird mit einer gekörnten Masse gefüllt, die aus einem mit Dichromatschwefelsäure getränkten indifferenten Träger besteht. Die Versuchsperson muß in einem Kunstoffbeutel von 1 Liter kräftig expirieren und diese Luft wird über das Prüfröhrchen geführt. Dabei färbt sie dieses grün in Abhängigkeit von dem Alkoholgehalt. Ein Blutalkoholgehalt von 0,2% ist noch an einem grünen Rand erkennbar. K. HINSBERG.

F. J. SCANDRETT[3] beschreibt ein neues *Mikrodiffusionsgerät*, welches hauptsächlich dadurch gekennzeichnet ist, daß der Diffusionsraum durch das in einem Wassermantel zirkulierende Wasser auf eine Temperatur von etwa 50° C aufgeheizt werden kann. Dadurch wird die Diffusionszeit von 2 Std bei der WIDMARK-Methode auf 30 min verkürzt. Verluste an freigesetztem Jod werden vermieden. Die Arbeitsweise, die Mengen und Konzentrationen der Reagenzien sind im übrigen die gleichen wie bei dem Verfahren von WIDMARK. 80—300 μg Äthanol können in 0,1 ml Blut oder Urin auf $\pm 3\%$ genau erfaßt werden.

Zur Bestimmung von Äthanol und Methanol nebeneinander in Flüssigkeiten und Organen kombinieren E. WEINIG und G. NEUGEBAUER[4] die Methanolbestimmung nach K. AGNER und E. BELFRAGE[5] mit der Summenbestimmung der beiden Alkohole nach einer modifizierten WIDMARK-Methode. — Man versetzt 5 g Blut, Urin oder Organ mit 25 ml Wasser, 5 ml 10%iger Na_2WO_4-Lösung und 10 ml einer 10%igen $HgSO_4$-Lösung in 2 n Schwefelsäure und destilliert 10 ml über. Drei Proben des Destillates zu 0,1 ml werden in die Näpfchen von 3 WIDMARK-Kölbchen unter Zusatz von 1 Tropfen heißgesättigter $HgCl_2$-Lösung und 1 Tropfen 10%iger Natronlauge gebracht. Nach 2½stündigem Erhitzen auf 70° C wird in üblicher Weise weiterverfahren. Der Thiosulfatverbrauch wird zunächst mit dem Faktor 1,13 auf Äthanol berechnet. Zwei weitere Proben zu 0,1 ml werden mit je 0,1 ml 5%iger Phosphorsäure versetzt, die mit $KMnO_4$ gesättigt ist. Nach 20 min entfärbt man durch Einleiten von SO_2, gibt 4 ml Chromotropsäurelösung (100 mg in 20 ml 72%iger Schwefelsäure) zu, erhitzt 30 min im kochenden Wasserbad und colorimetriert nach dem Abkühlen mit Rotfilter. Der Methanolgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Durch Subtraktion des entsprechend umgerechneten Wertes vom Gesamtalkoholgehalt nach WIDMARK ergibt sich der Äthanolgehalt.
A. KURTENACKER.

Zur Bestimmung von Methanol in Gegenwart von Äthanol im Blut beschreiben M. F. MASON und R. SOLOW[6] einen kleinen Zusatzapparat zu dem manometrischen Apparat von VAN SLYKE-NEILL. In dem Zusatzapparat können eiweißfreie Blutdestillate im Vakuum mit Dichromat-Schwefelsäure oxydiert werden. Das Phosphorwolframsäurefiltrat von Blut, Serum oder Plasma wird zuerst destilliert, das

[1] Klin. Wschr. **1953**, 817. Humboldt-Univ. Berlin.
[2] Vgl. GROSSKOPF, K.: Angew. Chem. **63**, 306 (1951); vgl. diese Z. **136**, 231 (1952).
[3] Analyst (London) **77**, 132—135 (1952). Royal Infirmary, Edinburgh (Schottland).
[4] Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **41**, 30—35 (1952). Univ. Erlangen.
[5] Acta physiol. scand. (Stockholm) **13**, 87 (1947).
[6] J. biol. Chemistry **187**, 831—837 (1950). Southwestern Med. Coll., Dallas, Texas.

Destillat wird mit kohlensäurefreiem Wasser aufgefüllt und ein aliquoter Teil mit Dichromat-Schwefelsäure im Wasserbad bei 100° C im geschlossenen System oxydiert. Der inzwischen vorbereitete VAN SLYKE-Apparat wird an die Verbrennungskammer angeschlossen, das Kohlendioxyd durch Vakuum abgesaugt und in bekannter Weise bestimmt. Die Ausbeuten, auf Methylalkohol umgerechnet, geben zwischen 1,6 und 300 mg% fast theoretische Werte. Äthylalkohol in Mengen zwischen 4 und 500 mg% stört die Methanolbestimmung nicht. Bei forensischen Fällen wird eine qualitative Vorprobe vorgeschlagen und, wenn der Methanolgehalt geringer als 50 mg % ist, die Verwendung größerer Filtratmengen empfohlen. Bei sehr kleinen Mengen Methanol spielt der Leerwert eine große Rolle.

K. HINSBERG.

Die Mikrobestimmungsmethoden von Tryptophan werden von C. PORTNER und O. HÖGL[1] eingehend besprochen. Die Zusammenfassung bezieht sich auf die chemische Bestimmung und die Farbreaktion mit Aldehyden, insbesondere mit p-Dimethylbenzaldehyd und mit Glyoxylsäure. Im einzelnen wird dargelegt, daß die Fehlresultate, die bei Verwendung von p-Dimethylbenzaldehyd entstehen, nicht auf die mangelhafte Spezifität der Methode zurückzuführen sind, sondern daß die langsame Oxydation bei der Bildung des gefärbten Kondensationsproduktes eine wesentliche Fehlerquelle ist. Wird den Ansätzen von Tryptophan mit p-Dimethylbenzaldehyd gleichzeitig ein Oxydationsmittel (0,25 ml 30%iges H_2O_2, auf 50 ml Lösung) zugesetzt, so ist der maximale Wert der Extinktion sowohl bei Verwendung von freiem Tryptophan als auch von Caseinhydrolysaten bei 37° C viel höher und viel früher erreicht, als wenn ohne Oxydationsmittel gearbeitet wird. Für jede Methode und für jede Abänderung muß eine neue Eichkurve angelegt werden. Empfohlen wird die Methode von J. R. SPIES und D. C. CHAMBERS[2], die in Schwefelsäurelösung arbeiten und mit einer 1%igen Natriumnitritlösung oxydieren, die vor dem Gebrauch 25fach verdünnt wird. Die Einzelheiten der umfassenden Übersicht sind dem Original zu entnehmen. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Desoxypentosenucleinsäure und Pentosenucleinsäure in Geweben des Nervensystems durch U.V.-Absorption geben J. E. LOGAN, W. A. MANNELL und R. J. ROSSITER[3] einige kritische Daten, die beachtet werden müssen. Die Nucleinsäuren lassen sich mit 5%iger Trichloressigsäure in 15 min bei 90° C extrahieren; durch längere Extraktion nimmt die Extinktion nur noch unwesentlich zu. Die maximale U.V.-Absorption ist aber durch das Erwärmen von 259 auf 267 mμ verschoben und gleichzeitig steigt die spezifische Extinktion von 7300 auf 9900. Nach dem Neutralisieren mit 0,1 m Phosphatlösung auf p_H 7 liegt das Absorptionsmaximum bei 263 mμ. Ähnliche Verhältnisse hatte auch schon K. K. TSUBOI[4] gefunden. Die beiden Nucleinsäuren verhalten sich ähnlich, aber nicht ganz gleich. Auch in 6%iger Überchlorsäure findet eine Verschiebung des Absorptionsmaximums statt. Trichloressigsäure zeigt bei der Wellenlänge von 269 mμ eine sehr starke U.V.-Absorption. Durch Erhitzen wird Trichloressigsäure zersetzt und die Extinktion nimmt ab. Es ist notwendig, Proben, Leerwert und Standardlösungen genau gleich zu behandeln. Wird die Extraktion von Nervengeweben sehr lange fortgesetzt, so zeigt sich ein zweites Absorptionsmaximum bei 274—275 mμ, das wahrscheinlich auf Eiweißabbauprodukte zu beziehen ist. K. HINSBERG.

[1] Anal. chim. Acta [Amsterdam] **8**, 29—45 (1953). Lab. Serv. féd. de l'hygiène publ., Bern (Schweiz).

[2] Analyt. Chemistry **20**, 30 (1948); **21**, 1249 (1949); **22**, 1249, 1447 (1950); vgl. diese Z. **130**, 104 (1949); **132**, 239 (1951); **135**, 465 (1952).

[3] Biochemic. J. **51**, 480—482 (1952). Univ. of Western Ontario, London (Canada).

[4] Biochim. Biophysica Acta (Amsterdam) **6**, 202 (1950).